



TITLE:

モノアルキルリン酸塩の吸着性. 浸入性および混合性に関する界面化学的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

半田, 哲郎

CITATION:

半田, 哲郎. モノアルキルリン酸塩の吸着性. 浸入性および混合性に関する界面化学的研究. 京都大学, 1977, 薬学博士

ISSUE DATE:

1977-01-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3234>

RIGHT:

主論文



モノアルキルリン酸塩の吸着性、
浸人性および混合性に関する
界面化学的研究

半 田 哲 郎

モノアルキルリン酸塩の吸着性, 浸入性および混合性に関する 界面化学的研究

半 田 哲 郎

< 目 次 >

はじめに	1
第1部 モノアルキルリン酸2ナトリウム水溶液の安定性と表面張力	2
第1章 モノラウリルリン酸2ナトリウムの加水分解反応	3
第2章 モノラウリルリン酸2ナトリウム水溶液の表面張力に対する 添加塩の影響	12
第2部 モノアルキルリン酸2ナトリウムの水溶液表面への吸着とミセル 形成	22
第1章 界面活性電解質のS字型吸着等温線	23
第2章 モノアルキルリン酸2ナトリウムとその混合物水溶液の表面 張力	33
第3部 単分子膜中における脂質の混合性と浸入性	46
第1章 コレステロールとそのエステル混合単分子膜の2段階崩壊	48
第2章 コレステロールとの混合単分子膜中におけるモノヘキサデシ ルリン酸の会合性と混合性	63
第3章 モノヘキサデシルリン酸2ナトリウムのコレステロールおよ びそのエステル単分子膜への浸入	75
実験の部	87
結果とまとめ	92
謝 辞	94
引用文献	95

はじめに

生体膜の構造と状態に関して、近年、S. J. Singer 等により流動モザイクモデルが提出された。¹⁾ これは従来Danielli-Davsonモデルや²⁾ Bensonモデル³⁾よりさらに進んだものであり、より多くの実験的事実と一致し、生体膜の基本構造はほぼこのモデルにより説明し尽されると考えられている。これによれば生体膜はリン脂質やコレステロールから形成される脂質2分子膜とこれを貫ぬく膜蛋白より形成されている。脂質膜は流動性にとむ液晶状態であり、膜蛋白の方は膜中を横方向に自由に運動する。⁴⁾⁵⁾ 脂質の融点や相転移点が他成分の混入で低下する事からも分る様に、膜の流動性も又、個々の脂質成分の性質のみならずそれ等の混合性により保持されている。¹⁾⁴⁾⁵⁾

単分子膜は脂質2分子膜の半分に相当する構造を有し、生体膜の良いモデルである。

一方、モノアルキルリン酸は高級アルコールとリン酸のモノエステルであり、水面に不溶性単分子膜を形成するので、リン脂質、特に酸性リン脂質のよいモデル物質である。これとコレステロールの混合単分子膜は興味がある。

モノアルキルリン酸の2ナトリウム塩は水によく溶け、一種の界面活性剤である。これは溶液中よりその表面に吸着し、可溶性吸着単分子膜を形成したり、溶液中でミセルを形成する。この物質は1価2価型の電解質であるので、通常の1価1価型の界面活性剤と比較して興味がある。

本論文では始めにモノアルキルリン酸2ナトリウム水溶液の界面化学的研究をおこなう。次にモノアルキルリン酸、コレステロールさらにそのエステルの不溶性混合単分子膜を研究し、最後にコレステロールやそのエステルの不溶性単分子膜とモノアルキルリン酸2ナトリウムの可溶性単分子膜の相互作用を研究する。

第1部 モノアルキルリン酸2ナトリウム水溶液の 安定性と表面張力

モノアルキルリン酸はリン酸と高級アルコールのモノエステルであり、その2ナトリウム塩は水によく溶ける。この物質は水溶液中よりその表面に吸着し吸着単分子膜を形成する。又、臨界濃度より高い濃度においてミセルを形成する。

このようなモノアルキルリン酸2ナトリウム水溶液の界面化学的研究をおこなうに先立って先ず第1章において、その安定性の検討をおこなった。すなわち、1例としてモノラウリルリン酸ナトリウム(SDP)を合成し、この水溶液の安定性を検討した結果、リン酸とドデシルアルコールの間のエステル結合の加水分解は2次の可逆反応に従い、又、分解の活性化エネルギーは7.48Kcal/molである事がわかった。これより室温ではアルカリ添加量が少ない時、この水溶液は安定である事がわかった。

第2章においてはSDP水溶液に添加電解質としてNaClとNaOHを種々の濃度に加え、表面張力を測定した。SDP濃度Cが一定の時、添加電解質濃度C' (NaClとNaOHの濃度の和)を増大させると表面張力 γ は低下する。又、臨界ミセル濃度cmcも低下する。

初めに、Gibbs吸着式を用いて、SDPの溶液表面への吸着量 Γ を求めた。 Γ とCの関係は必ずしもLangmuirの吸着等温線にはならず、特にC'の小さい所ではS字型吸着等温線が得られた。一方、SDPの溶液中の活動度aを用いたSzyszkowski式を導びき、 γ の測定値に適用した。この結果、C'によらずaを用いたSzyszkowski式が成り立つ事が明らかになり、又、これから活動度を用いたLangmuir吸着式がC'に関係なく成立する事がわかった。

一方、ミセル形成は添加電解質濃度C'に関係なく溶液中のSDPの活動度が一定値に達した時に生ずる事から、臨界ミセル濃度cmcのC'による変化をうまく説明した。

第1章 モノラウリルリン酸2ナトリウムの加水分解反応

モノアルキルリン酸は高級アルコールとリン酸のモノエステルであり、その2ナトリウム塩水溶液の界面化学的研究は興味がある。しかし、この水溶液の表面張力は比較的、測定が困難な場合があり、この物質の加水分解の可能性が懸念されている。⁸⁾¹⁾ここではモノアルキルリン酸塩の界面化学的研究に先だて、アルキル基の炭素原子数が12のモノラウリルリン酸2ナトリウムを合成し、この水溶液の安定性に関して検討した。

結 果

無機リン酸定量へのリン酸エステルの影響

アルキルリン酸塩の加水分解反応率を求めるためには、この反応によって生じる無機リン酸を Fiske - Subbarow 法を用いてリンモリブデン酸アンモンとして比色定量したが、その際に未反応のアルキルリン酸の共存によって吸光度が系統的に著しく変化する現象を認めたので、まず、これについて述べる。Fig11-1は比色定量のための検量線であって無機リン酸濃度 C_i と吸光度 E_{880} の関係を示すものである。この検量線はモノラウリルリン酸2ナトリウムを無機リン酸水溶液に加えたものでは異なっている事が見出された。すなわち、モノラウリルリン酸2ナトリウムの添加によって吸光度は低い値をとるが、添加量を一定に保てば無機リン酸濃度と吸光度の間には直線関係が成立することがわかった。

したがって、リンモリブデン酸アンモンの見かけのモル吸光係数、すなわち、Fig11-1の検量線の傾斜 E_{880}/C_i は Fig11-2に示すようにモノラウリルリン酸2ナトリウムの濃度 C を大きくすると減少する。その原因は明らかでないが実験の部で記したエーテル抽出の過程でモノラウリルリン酸が完全に除去されずに発色の妨害をしているものと思われる。しかし、測定値の再現性は良好であって、共存するモノラウリルリン酸2ナトリウムの量があらかじめ知られていればこの方法は無機リン酸定量法として用い得ると結論された。

そこで無機リン酸とモノアルキルリン酸2ナトリウムの濃度の和を C_t として、 C_t を一定にして、無機リン酸とモノラウリルリン酸2ナトリウムの濃度比を変えて吸光度を測定すると、Fig11-3の白丸のようになる。Fig11-3の実線は Fig11-1の検量線 (Fig11-3の破線) からの内挿値であるが、ある C_i に対

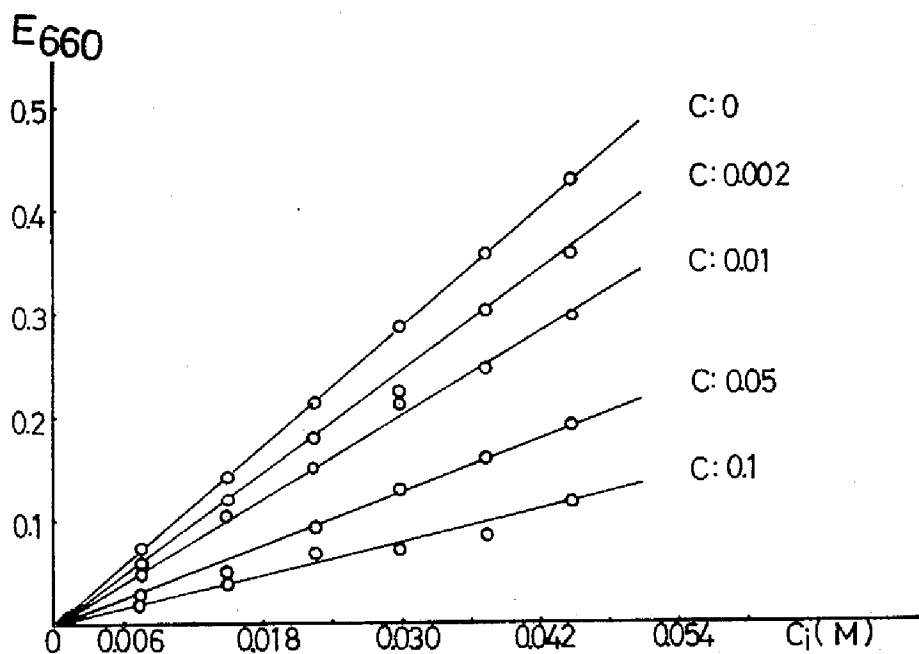


Fig 11-1 The Extinction of Various Phosphate Solutions

C : Lauryl phosphate concentration (M)

C_i : inorganic phosphate concentration (M)

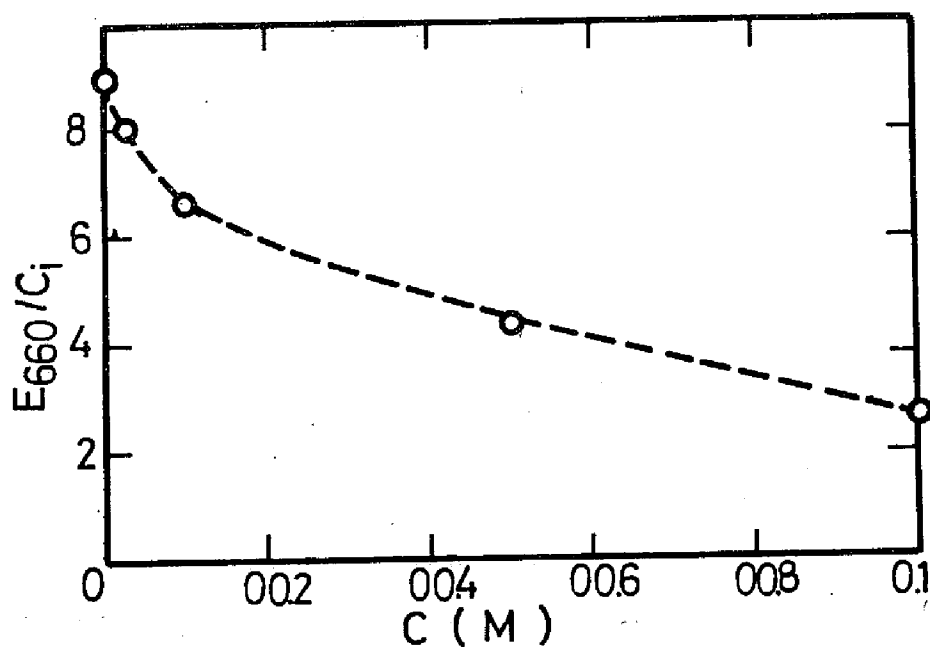


Fig 11-2 The curve for E_{660}/C_i vs c

し対応する $C (=C_t - C_i)$ の値での E_{660}/C_i を Fig11-2 より求め $[(E_{660}/C_i)^*$ とする]、それより $E_{660} = (E_{660}/C_i)^* \times C_i$ を算出したものである。濃度が C_t なるモノラウリルリン酸 2 ナトリウムの水溶液の吸光度は加水分解が進むに従い Fig11-3 に示した $C_t = \text{一定}$ の曲線上を上昇していくので、吸光度を測定する事によって無機リン酸濃度 C_i を求め、この物質の分解率を決定することができる。

加水分解反応

Fig11-4 は種々の濃度の水酸化ナトリウムを添加した場合のモノラウリルリン酸 2 ナトリウムの残存率の変化を示したものである。温度を 80°C 、初期の溶液濃度 (C_0 とする) を 0.1 M に設定し、添加アルカリ濃度 (C_{NaOH} とする) を $0.5, 1, 2 \text{ M}$ と変えて残存率 C/C_0 と時間、 t との関係を示したものである。添加アルカリ濃度が大なる程、加水分解はすみやかに行なわれること、約 5 日以後は残存率がほぼ一定になるので可逆反応であることがわかる。また、平衡における残存率 C_∞/C_0 は添加アルカリが大なる程小さいことがわかる。

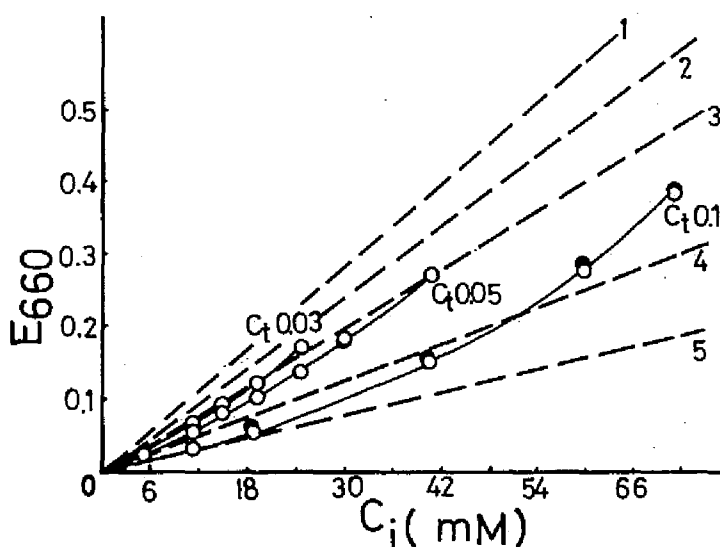


Fig11-3 The Extinction of Various Phosphate Solutions.

- constant lauryl phosphate, c, 1: 0,
2: 2 mM, 3: 10 mM, 4: 50 mM, 5: 100 mM
- constant total phosphate
- experiment
- c_i ; inorganic phosphate concentration (mM)

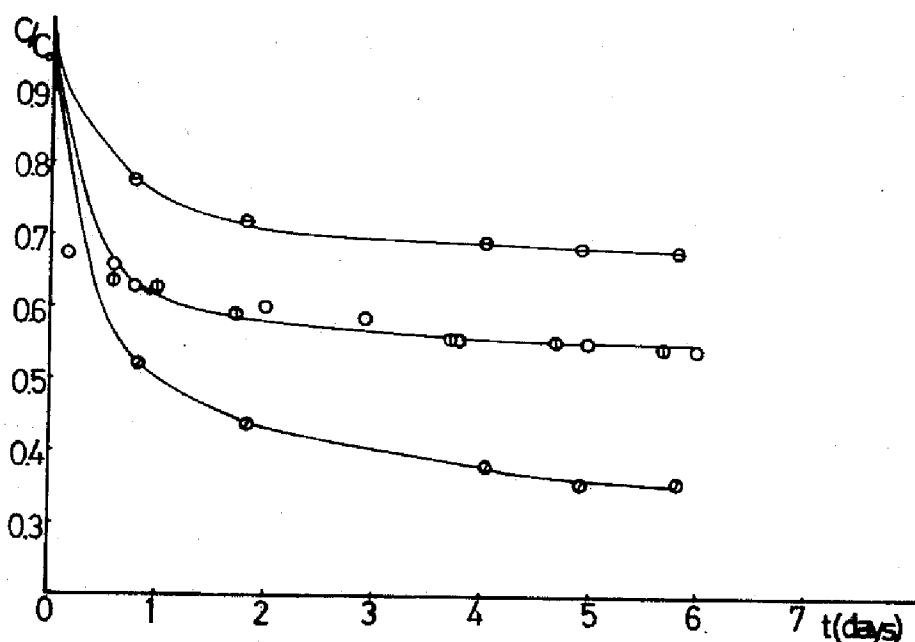


Fig11-4 The Curves for c/c_0 vs t
 at 80°C , and $c_0 = 0.1\text{ M}$ for various values of
 alkali concentration: $c_{\text{NaOH}} = 0.5\text{ M}$ (\ominus)
 1 M (\bigcirc), and 2 M (\otimes)

Fig11-5 は c_{NaOH} を 1 M に設定し、温度およびモノラウリルリン酸ナトリウム濃度 C_0 を変化させて C/C_0 と時間 t の関係を示したものである。この図より明らかなように温度、および添加アルカリ濃度を一定にすれば、モノラウリルリン酸 2 ナトリウムの初濃度 C_0 をいろいろと変化させても C/C_0 と時間 t の関係は同一直線になる。すなわち、一定時間後の分解率は一定であることが結論される。また、平衡残存率 C_∞/C_0 は温度が高いほど小さいことがわかる。

し対応する $C (=C_t - C_i)$ の値での E_{660}/C_i を Fig11-2 より求め $[(E_{660}/C_i)^*$ とする]、それより $E_{660} = (E_{660}/C_i)^* \times C_i$ を算出したものである。濃度が C_t なるモノラウリルリン酸 2 ナトリウムの水溶液の吸光度は加水分解が進むに従い Fig11-3 に示した C_t =一定の曲線上を上昇していくので、吸光度を測定する事によって無機リン酸濃度 C_i を求め、この物質の分解率を決定することができる。

加水分解反応

Fig11-4 は種々の濃度の水酸化ナトリウムを添加した場合のモノラウリルリン酸 2 ナトリウムの残存率の変化を示したものである。温度を 80°C 、初期の溶液濃度 (C_0 とする) を 0.1 M に設定し、添加アルカリ濃度 (C_{NaOH} とする) を 0.5 , 1 , 2 M と変えて残存率 C/C_0 と時間, t との関係を示したものである。添加アルカリ濃度が大なる程、加水分解はすみやかに行なわれること、約 5 日以後は残存率がほぼ一定になるので可逆反応であることがわかる。また、平衡における残存率 C_∞/C_0 は添加アルカリが大なる程小さいことがわかる。

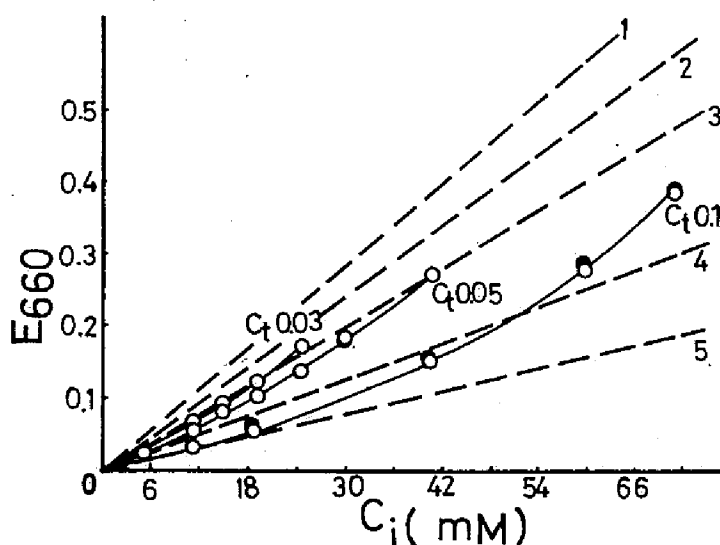


Fig11-3 The Extinction of Various Phosphate Solutions.

- constant lauryl phosphate, $c, 1: 0$,
 $2: 2 \text{ mM}$, $3: 10 \text{ mM}$, $4: 50 \text{ mM}$, $5: 100 \text{ mM}$.
- constant total phosphate
- experiment
- c_i ; inorganic phosphate concentration (mM)

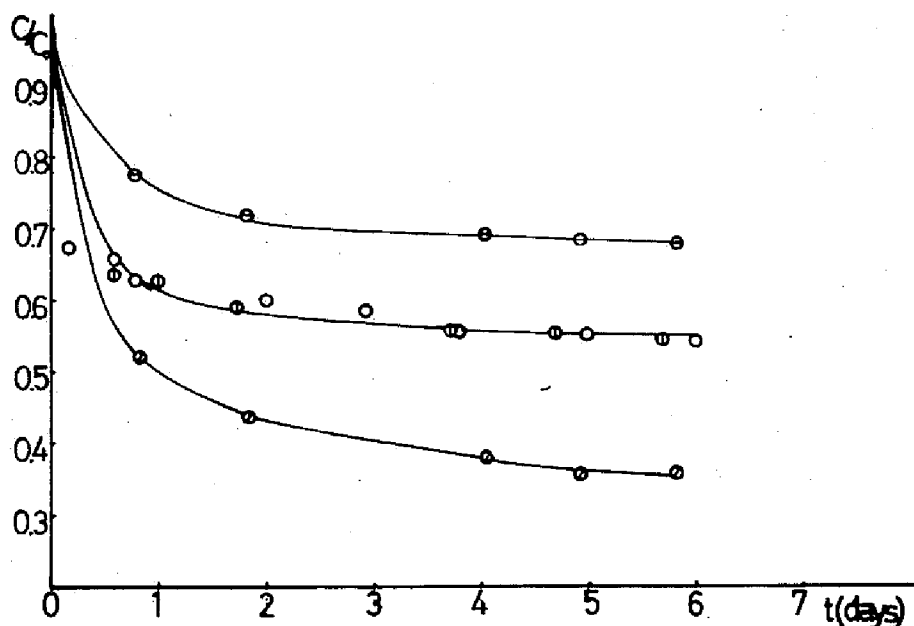


Fig 1.1-4 The Curves for c/c_0 vs t
 at 80°C , and $c_0 = 0.1 \text{ M}$ for various values of
 alkali concentration: $c_{\text{NaOH}} = 0.5 \text{ M}$ (\ominus)
 1 M ($\bigcirc \oplus$), and 2 M (\otimes)

Fig 1.1-5 は c_{NaOH} を 1 M に設定し、温度およびモノラウリルリン酸ナトリウム濃度 C_0 を変化させて C/C_0 と時間 t の関係を示したものである。この図より明らかなように温度、および添加アルカリ濃度を一定にすれば、モノラウリルリン酸 2 ナトリウムの初濃度 C_0 をいろいろと変化させても C/C_0 と時間 t の関係は同一直線になる。すなわち、一定時間後の分解率は一定であることが結論される。また、平衡残存率 C_∞/C_0 は温度が高いほど小さいことがわかる。

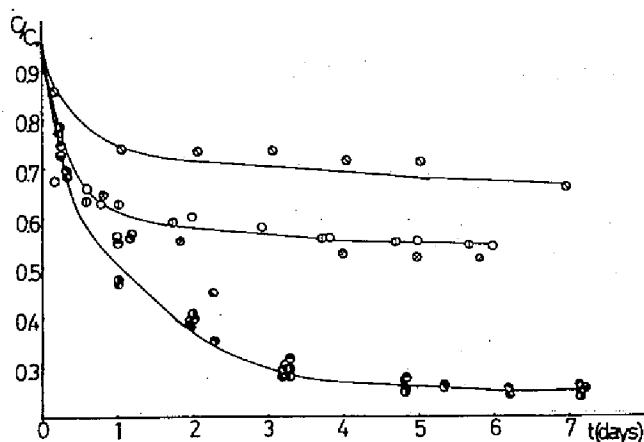


Fig1.1-5 The Curve for c/c_0 vs t at constant alkali concentration, $c_{\text{NaOH}} = 1 \text{ M}$

60°C $c_0 = 0.1 \text{ M}$ (\odot)

80°C $c_0 = 0.1 \text{ M}$ (\circ \oplus)

$c_0 = 0.05 \text{ M}$ (\otimes)

95°C $c_0 = 0.1 \text{ M}$ (\bullet \bullet)

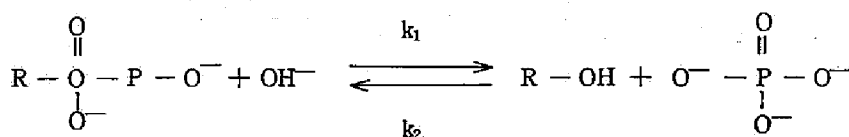
$c_0 = 0.05 \text{ M}$ (\ominus \ominus)

$c_0 = 0.03 \text{ M}$ (\bullet \bullet)

考 察

理 論

加水分解反応は残存率が時間の経過とともに一定値に近づくことから可逆反応であることが予想されるので、次に示すような2次の可逆反応を考える。ここで R はラウリル基をあらわす。



時間、 t でのモノラウリルリン酸イオン、水酸イオン、ラウリルアルコール、無機リン酸イオン濃度はそれぞれ C , $\{C_{\text{NaOH}} - (C_0 - C)\}$, C_{ROH} , $(C_0 - C)$ であるから反応速度は k_1 , k_2 をそれぞれ右、左方向の速度定数とすると、次

のようになる。

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 C \{C_{NaOH} - (C_0 - C)\} - k_2 (C_0 - C) C_{ROH} \quad 1.1-1$$

これは分解率 x

$$x = 1 - \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad 1.1-2$$

を用いれば次のように書きなおされる。

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 C_0 (1-x) \left\{ \frac{C_{NaOH}}{C_0} - x \right\} - k_2 C_{ROH} x \quad 1.1-3$$

この反応によって生じたラウリルアルコールは溶液中で飽和してのちは沈殿するので、溶液中のラウリルアルコールの濃度 C_{ROH} はその溶解度 C_s に達してのちはこの値に保たれる。したがって、平衡定数 K は、

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_s x_\infty}{(1-x_\infty)(C_{NaOH} - C_0 x_\infty)} \quad 1.1-4$$

となる。ただし x_∞ は平衡分解率である。

$$x_\infty = 1 - \left(\frac{C_\infty}{C_0}\right) \quad 1.1-5$$

ラウリルアルコールの水に対する溶解度 C_s は小さいので反応のごく初期を除いては $C_{ROH} = C_s$ であると考えられる。したがって、(3), (4) より k_2 を消去して積分すれば、

$$k_1 t = \frac{x_\infty}{(C_{NaOH} - C_0 x_\infty^2)} \ln \left(\frac{1 - C_0 x_\infty x / C_{NaOH}}{1 - x / x_\infty} \right) \quad 1.1-6$$

が得られる。

実験結果の検討

種々の条件でおこなった実験結果に基づいて、式 11-6 よりその右辺に測定値を代入すれば $k_1 t$ が計算できる。ただし、この実験から得られた x_∞ の値は Table 11-1 に示すとおりである。この $k_1 t$ を時間 t にプロットすれば、 k_1 が一

定である限り直線になるはずである。Fig1.1-6 は $k_1 t$ と t の関係を示している。温度さえ一定ならば、初濃度 C_0 、添加アルカリ濃度 C_{NaOH} が変化しても測定値は一直線上にのる。直線が原点を通らないのは最初からラウリルアルコールが飽和に達していると仮定して計算したために生じた時間のずれのためである。

Fig1.1-7 は Fig1.1-6 の直線の傾きから求めた k_1 の対数と絶対温度の逆数の間の関係を示すいわゆるアーレニウスのプロットである。これより分解反応の活性化エネルギー E_1 は $74.8 Kcal/mole$ となる。

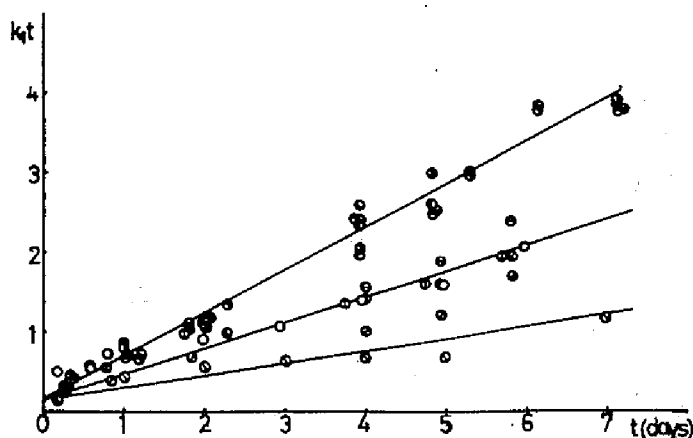


Fig 11-6 The Curves for $k_1 t$ vs t

60° C ○
 80° C ○ ⊖ ⊕ ⊗
 95° C ● ⊙ ⊛ ⊔ ⊕ ⊖

Table 1.1-1 The values of x_{∞} at Various Conditions

Temp. (°C)	c_{NaOH} (M)	C_0 (M)	x_{∞}
60	1	0.1	0.34
80	1	0.1	0.46
80	1	0.05	0.46
80	0.5	0.1	0.38
80	2	0.1	0.65
95	1	0.1	0.775
95	1	0.05	0.775
95	1	0.03	0.775

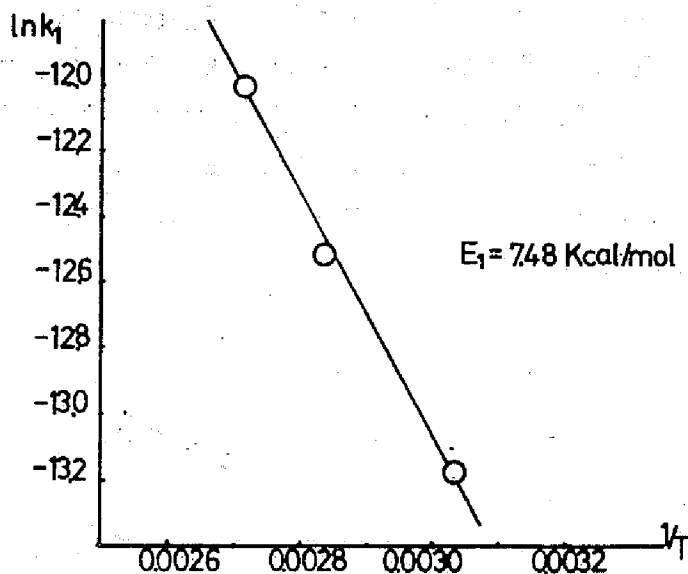


Fig 11-7 The Curve for $\ln k_1$ vs $1/T$

室温における分解率

今後の物理化学的測定は室温付近でおこなう予定であるので、今までの結果に基づいて 25°C における分解率を推定すると次の様になる。反応のごく初期では x は小としてよいので式 1.1-6 の右辺の対数をべき級数に展開すれば次の近似式が得られる。

$$x \approx k_1 C_{\text{NaOH}} t \quad 1.1-7$$

一方, Fig 11-7 の直線は

$$\ln k_1 = -2096 - \frac{3645}{T} \quad 1.1-8$$

であるから 25°C においては

$$k_1 = 5.94 \times 10^{-7} \text{ liter/mole} \cdot \text{sec}$$

である。

又, モノラウリルリン酸 2 ナトリウム水溶液は $\text{pH} = 9.1$ であるから $C_{\text{NaOH}} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mole/liter}$ となる。これ等の値を用いて式 1.1-7 より溶液調

整後，1，3，5時間の分解率 α を計算すると，それぞれ 2.75×10^{-8} ， 8.25×10^{-8} ， 1.37×10^{-7} となり室温でアルカリ添加物が少ない時，溶液は安定である事がわかった。

この様にして表面張力の測定における困難さの原因がモノアルキルリン酸2ナトリウムの分解でない事がわかった。溶液中では，この物質はそのナトリウムイオンが水素イオンと交換されやすく，これが測定を困難にする原因と考えられる。実際，少量のNaOHの添加によりイオン交換を防ぐことで表面張力の測定はきわめて容易になった。

第2章 モノラウリルリン酸2ナトリウム水溶液の表面張力に対する添加塩の影響

モノアルキルリン酸は生体膜の主要な構成成分であるリン脂質のモデル物質として興味のあるものである。さらに、その2ナトリウム塩は構造からも明らかにように界面活性を有する。又、親水基のリン酸基は2価型であり、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルアシルスルホン酸塩、アルキルアミン塩などの1価型界面活性剤とは異なる性質を有すると考えられる。この点に関し、添加電解質としてNaClをとり、これをモノラウリルリン酸2ナトリウム(SDP)の水溶液に添加し、その効果を研究した。

結 果

モノラウリルリン酸2ナトリウム水溶液の表面張力、および、吸着量の計算

表面張力の測定は25°Cで毛管上昇法によった。この物質のナトリウムイオンが水素イオンと交換されるのを防ぐために0.001~0.01MのNaOHを添加した。さらに添加電解質としてNaClをも使用した。今後はこれら両者の濃度の和を添加電解質濃度として c' であらわすことにする。

Fig12-1は添加電解質濃度 c' を一定に保ちモノラウリルリン酸2ナトリウム(SDP)濃度、 c を変化させて表面張力を測定した結果である。縦軸は表面張力 γ 横軸は濃度の対数、 $\log C$ である。表面張力は c' が一定の時、SDP濃度 c を大きくすると減少する。SDP濃度 c が一定の時を比較すると、 γ は添加電解質濃度 c' が大きくなると小さくなる。又、 c' が一定のそれぞれの測定曲線の屈折点は臨界ミセル濃度 cmc である。 cmc は c' が増大すると小さくなることがわかる。

表面張力 γ の濃度変化と吸着量 Γ の関係についてはGibbs吸着式が知られている。

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T, P} \quad 1.2-1$$

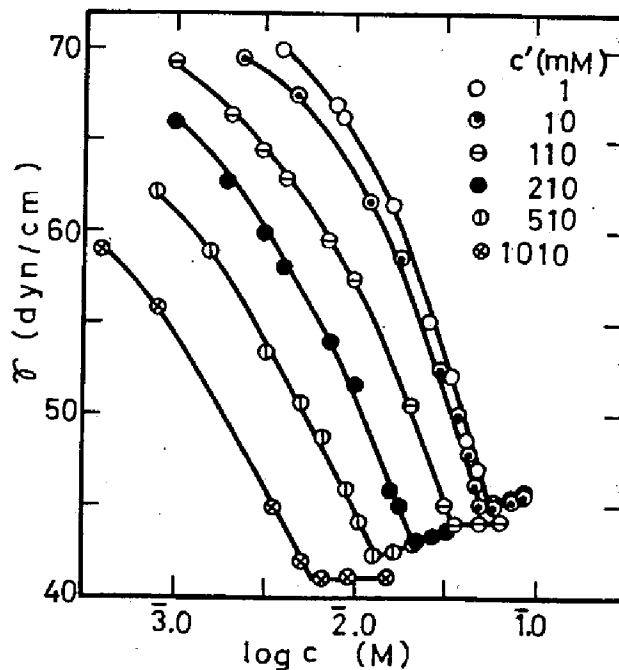


Fig12-1 The Curves for Surface Tension, γ vs Concentration of SDS, c

c' : the concentration of the added salts

ただし a はモノラウリリン酸 2 ナトリウム, SDS の活動度であって,

$$a = r_{\pm}^2 c (2c + c')^2 \quad 1.2-2$$

で与えられる。活動度係数 r_{\pm} の濃度依存性については、これまであまり考慮されていないが、Debye-Hückel の理論における Güntelberg の近似式

$$\log r_{\pm} = - \frac{A\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \quad 1.2-3$$

を用いることにする。⁹⁾ ここで J はイオン強度であり, A は定数で 25°C においてはモノアルキルリン酸 2 ナトリウム (1価 2価型電解質) に対して 10.22 となる。⁹⁾ このようにして求めた SDS の溶液表面の吸着量 Γ と濃度 c の関係を種々の添加電解質濃度 c' において示したのが Fig12-2 である。

いま、吸着量 Γ と濃度 C の間に Langmuir の吸着式が成立すれば、

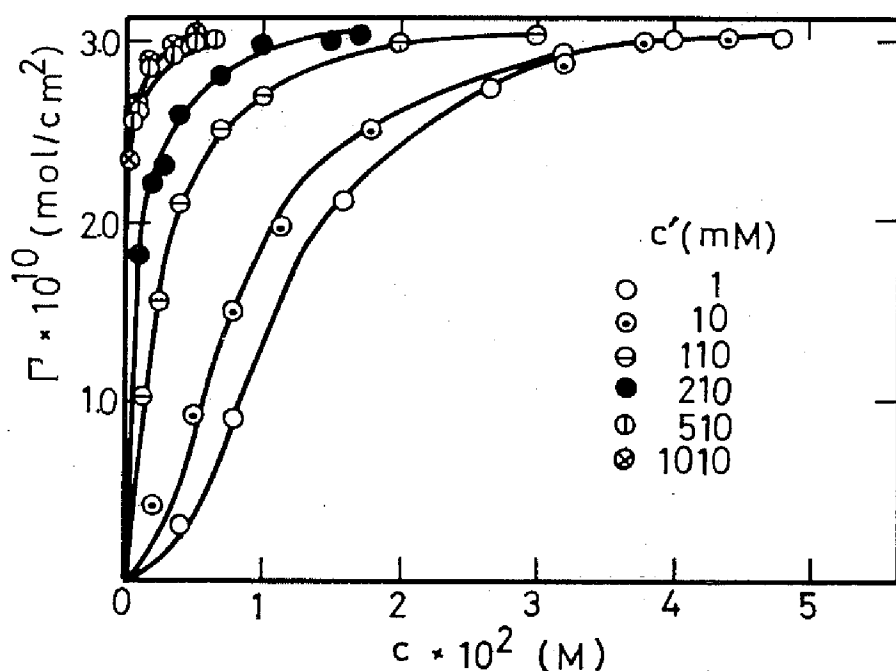


Fig12-2 Adsorption Isotherms of SDP for Various Values of Added Salts Concentration, c'
 c ; concentration of SDP (M)

$$\Gamma = \frac{\Gamma'_s K' c}{1 + K' c} \quad 1.2-4$$

であり、又、

$$(c/\Gamma) = (1/\Gamma'_s K') + (1/\Gamma'_s) c \quad 1.2-5$$

あるいは

$$(\Gamma/c) = -K' \Gamma + K' \Gamma'_s \quad 1.2-6$$

である。これより、 (c/Γ) と c の間、および (Γ/c) と Γ の間に直線関係が成立するはずである。ただし、 Γ'_s, K' は飽和吸着量、および吸着の定数である。

Fig1.2-3は式 1.2-5の $(c/T) \sim c$ プロットを, 又, Fig1.2-4は式 1.2-6の $(\Gamma/c) \sim \Gamma$ プロットを示す。 $c' = 1.01, 0.51, 0.21, 0.11$ Mの data は直線関係を示し, 式 1.2-5および式 1.2-6が成立する事を示す。これらの関係より求めた K' の値はTable 1.2-1に示すとおりである。また, c' の値によらず $\Gamma'_s = 3.1 \times 10^{-10}$ mole/cm²となる。

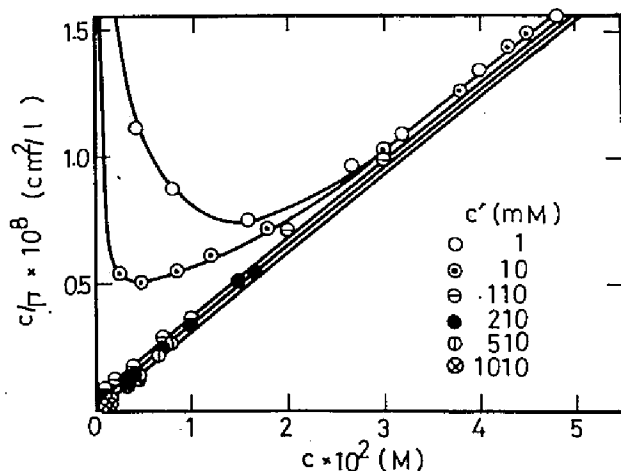


Fig 12-3 Plots of c/T vs c for Various Values of c'
 c ; concentration of SDP (M)
 c' ; concentration of added salt (mM)

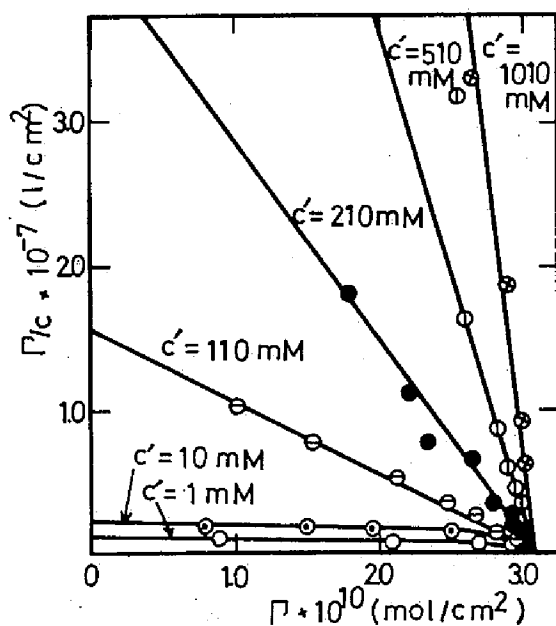


Fig12-4 Plot of Γ/c vs Γ for Various Values of c'

一方、 $c' = 0.01, 0.001M$ のプロットは直線性を示さない。したがって K の値も求まらない。これらの結果から明らかなように、 c' の小なる溶液では Langmuir 吸着式 1.2-4 は成立しない。これについては考察で述べることにする。

考 察

水面への吸着

Gibbs の吸着式においては、表面張力 γ を濃度の対数で偏微分するのではなく、濃度のかわりに式 1.2-1 で示したように表面張力を活動度の対数で偏微分せねばならないことはよく知られた事実である。このようにして求めた吸着量 Γ は、しかし、上に述べた様に添加電解質濃度 c' の大なる時は Langmuir の吸着式 1.2-4 にしたがうが、 c' の小なる時にはこの式にしがわない。この事を説明するために、Langmuir の式においても濃度のかわりに活動度 a を用い、

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s K a}{1 + K a} \quad 1.2-7$$

としてみよう。ここで Γ_s , K は飽和吸着量と吸着の定数をあらわす。さらに式 1.2-7 を用いて式 1.2-1 を積分すれば

$$F = \tau_0 - \tau = \Gamma_s RT \ln(1 + K a) \quad 1.2-8$$

なる活動度 a を用いた Szyszkowski の式を得る。ここで、 F , τ_0 はそれぞれ表面圧、純水の表面張力をあらわす。式 1.2-8 において、 K に適当な値を代入すれば F と $\ln(1 + K a)$ は直線関係を示し、その傾きより飽和吸着量 Γ_s が求められる。Fig 1.2-5 は F の測定値を $\log(1 + K a)$ に対して示したものである。用いた K の値を Table 1.2-1 に示す。こうしたプロットの結果は式 1.2-8 に従い、すべての data は一本の直線上にのってくる。この直線の傾きより c' によらず $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ となり、これは SDP の 1 分子当りの占有面積として 53.0 \AA^2 を与える。

さらに、活動度を用いた Langmuir の吸着式 1.2-7 に先求めた Γ_s と K の値を代入して Γ を計算し、SDP の濃度 c に対して示したのが Fig 1.2-2 の実線である。これ等の曲線は先に Gibbs 吸着式を直接に測定結果に適用して求めた吸着量とよく一致する。

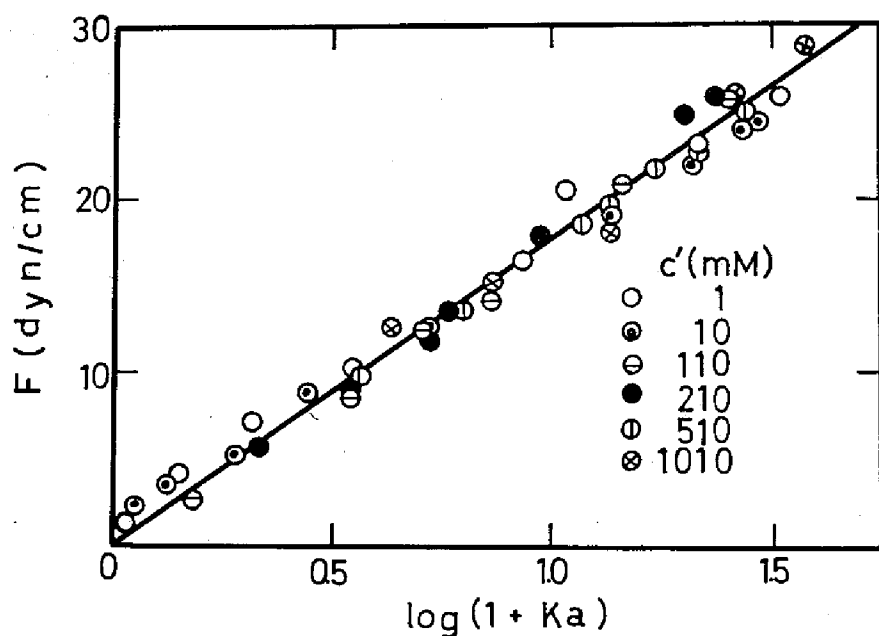


Fig1.2-5 Modified Szyszkowski Plots of SDP

Table 1.2-1 The Values of K and K' at Various Added Salts Concentration , c' .

$c' (M)$	$K [(liter^3 / mole^3) \times 10^6]$	$K' [(liter / mole) \times 10^3]$
0.001	5.0	—
0.01	4.5	—
0.11	2.5	0.84
0.21	2.5	1.25
0.51	2.5	7.5
1.01	2.7	9.5

Fig1.2-3, Fig1.2-4の実線もまた活動度であらわした Langmuirの式 1.2-7に Γ_s や K の値を代入して計算された理論曲線である。ここでも理論と実験の一致は良好である。なお、 c' の大なる時には濃度であらわした Langmuirの式 1.2-4も又、成立し、Fig1.2-3, Fig1.2-4の直線関係が成立するのである。この事は次のように理解される。活動度 a は式 1.2-2 に示した様に c' の大なる時には c に比例する事になる。いま、 $c' = 0.11 \sim 1.01 \text{ M}$ の場合には $c = 4 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ M}$ であるので $c' \gg c$ である。この時には r_{\pm} も c の値により変化しないので、

$$a = r_{\pm}^3 c' / c = \alpha c \quad (\alpha \text{ は定数}) \quad 1.2-9$$

と近似する事が出来る。したがって、 $K' = K\alpha$ とすれば、活動度 a を用いた Langmuir式 1.2-7が成立すれば、濃度 c を用いた Langmuir式 1.2-4 も同時に成立する事になる。

他方、 $c' = 0.01 \text{ M}$ または 0.001 M の時には c と c' は同程度の大きさであるために、式 1.2-9は成立せず、したがって活動度を用いた Langmuir式 1.2-7 は成立するが濃度を用いた Langmuir式 1.2-4 は成立しない。Fig1.2-6 は活動度を用いた Langmuir式 1.2-7の定数 K の対数、および、濃度を用いた Langmuir式 1.2-4 の定数 K' の対数を添加電解質濃度 c' に対して示したものである。 c' を変化させた時、 $\log K$ はほとんど変化しないが、 $\log K'$ は著しく変化し、 c' が大きくなる程大きくなる。こうしてSDPの水溶液の表面張力や吸着に対しては活動度を用いた Langmuirの吸着式の方が成立する事がわかった。

ミセル形成に対する添加電解質の影響

K. W. Herramanはミセル形成を相の分離と考えて熱力学的取扱いをおこなった。¹⁰⁾ すなわち、溶媒和した活性剤モノマーの標準状態、臨海状態(モノマー濃度が cmc に等しい状態)、さらに溶媒和したミセルの標準状態を仮定し、各状態間への転移に関係する熱力学的パラメーターを実験的に求め、上記の仮定が妥当である事を示した。それによれば、SDPの水溶液中におけるミセル形成に対し、その標準自由エネルギー変化 ΔG_m^0 は次の様になる。

$$\Delta G_m^0 = RT \ln a_m = RT \ln [r_{\pm}^3 (cmc)(2cmc + c')^2]$$

1. 2-10

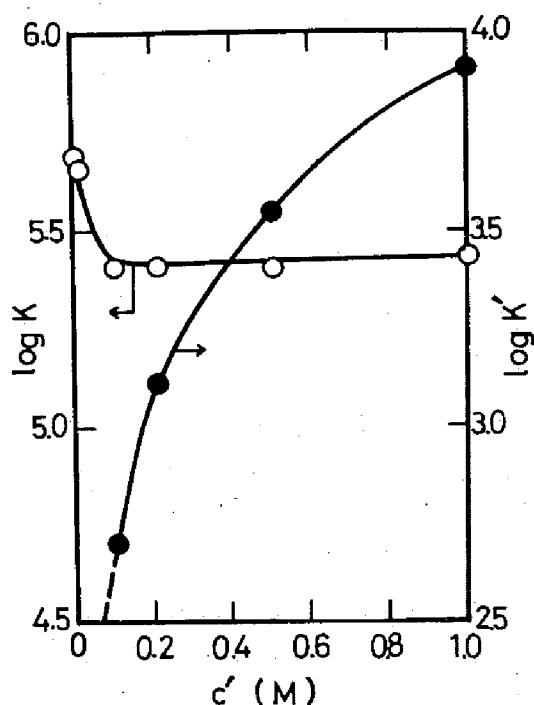


Fig1.2-6 $\log k$ vs c' and $\log k'$ vs c'

a_m は臨界ミセル濃度 cmc における SDP の溶液中での活動度である。 ΔG_m^0 を式 1.2-10 より計算して、添加電解質濃度 c' に対して示せば Fig12-7 の様になる。Fig12-7 には同時に式 1.2-10 において $r_{\pm} = 1$ とおいての計算値、さらに $\Delta G_m^0 = RT \ln (cmc)^3$ としての計算値も同時に示した。式 1.2-10 による計算値のみが c' にかかわらず、ほぼ一定である事がわかる。($\Delta G_m^0 = -5.0 \sim -5.5 \text{ kcal/mole}$)

この様に ΔG_m^0 が添加電解質濃度 c' の値によらず一定であるという事は、見方を変えれば、一定の活動度においてミセル形成が生ずるという事である。SDP は 1 価 2 価型電解質であり $[Na^+] = 2 cmc + c'$ であるので

$$3 \log r_{\pm} + \log cmc = -2 \log [Na^+] + \log a_m \quad 1. 2-11$$

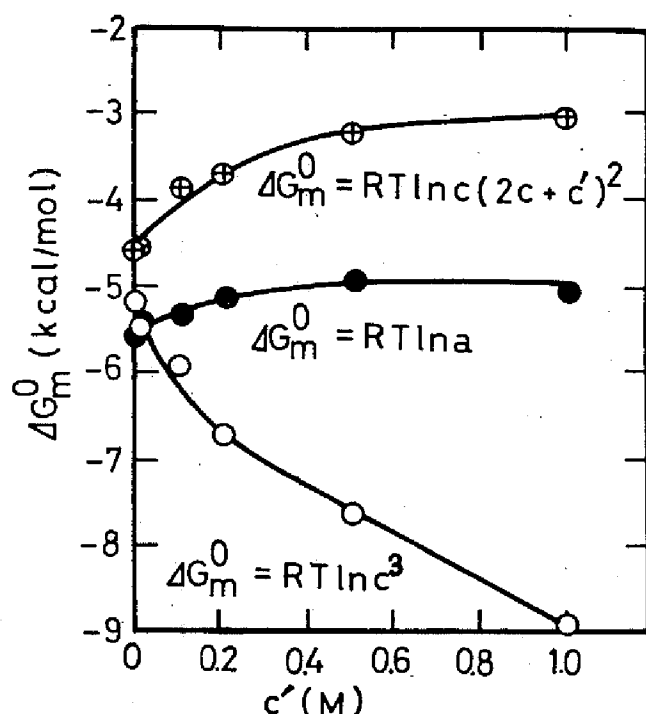


Fig1.2-7 Standard Free Energy of Micelle Formation, ΔG_m^0 Calculated from Various Equations

となるが, a_m が一定であれば式 1.2-11より $3 \log r_{\pm} + \log cmc$ を $\log [N_a^+]$ (対イオン濃度の対数) に対しプロットすれば傾きが -2 の直線になるはずである。Fig 1.2-8 に示すように $3 \log r_{\pm} + \log cmc$ vs $\log [N_a^+]$ は傾きが -1.9 となり, 理論と一致することがわかる。しかし, $\log cmc$ vs $\log [N_a^+]$ の傾きは -1 となる。

同様な理論を 1 価 1 価型電解質であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) に適用する時, 式 1.2-11 にかわって,

$$2 \log r_{\pm} + \log cmc = -\log [N_a^+] + \log a_m \quad 1.2-12$$

なる式が得られる。これを文献値¹¹⁾ に適用して, $2 \log r_{\pm} + \log cmc$ を $\log [N_a^+]$ に対しプロットすると傾きが -0.92 の直線が得られ, 式 1.2-12 より予想

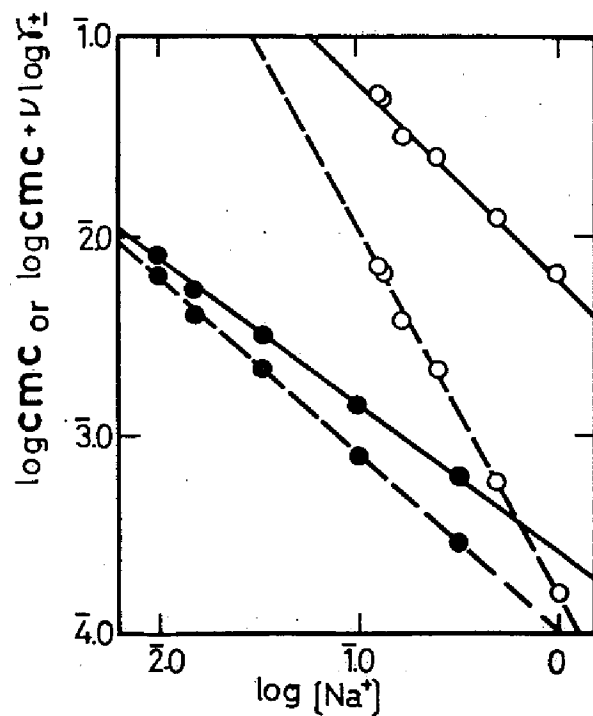


Fig 1.2-8 $\log \text{cmc}$ or $\log \text{cmc} + \nu \log \gamma_{\pm}$ vs $\log [\text{Na}^+]$

SDP	—○—	$\log \text{cmc}$
	- - -○- - -	$\log \text{cmc} + 3 \log \gamma_{\pm}$
SDS	—●—	$\log \text{cmc}$
	- - -●- - -	$\log \text{cmc} + 2 \log \gamma_{\pm}$

される値（-1）に近い傾きを持つ直線が得られた。以上の議論から SDP や SDS 等のミセル形成は添加電解質濃度によらず，溶液中の活動度が一定値に達した時に起きる事がわかった。

第2部 モノアルキルリン酸2ナトリウムの水溶液 表面への吸着とミセル形成

モノアルキルリン酸2ナトリウムの水溶液の表面張力、表面への吸着、さらに溶液中におけるミセル形成は、この物質の溶液中の濃度ではなく、活動度を用いれば統一的に説明される事がわかった。この結果より得られる吸着量と濃度の関係は、添加電解質濃度が低い時にはS字型吸着等温線となった。

第1章においては、まず、S字型吸着等温線に対して基本的な考察をおこない、これよりS字型吸着等温線が界面活性電解質の吸着に固有のものである事を示した。すなわち、界面活性電解質の吸着やミセル形成において、界面活性イオンのみならず、その対イオンも又、界面化学的性質に強く影響する事を明らかにした。

第2章においては、まず、アルキル酸2ナトリウム水溶液の研究をおこない、これより、界面化学的性質に対する炭素原子数の効果を検討した。アルキル基の炭素原子数が大きくなれば、モノアルキルリン酸2ナトリウムの界面活性はより強くなる。又、この事から吸着やミセル形成の自由エネルギーに対し、メチレン基あたり 682 cal/mole 、 613 cal/mole の値をそれぞれ得た。

次に炭素原子数の異なる2種のモノアルキルリン酸2ナトリウムの混合水溶液の研究をおこなった。これより、この溶液の表面張力、表面への吸着、さらに溶液中でのミセル形成に対し、吸着相、ミセル相での2つの成分の理想混合を考えれば理論と実験がよく一致する事を明らかにした。

第1章 界面活性電解質のS字型吸着等温線

希薄溶液からの吸着に関し、種々の吸着等温線が知られている。しかし、S字型吸着等温線、すなわち、吸着等温線の始めの部分（溶液濃度が低い部分）が濃度の軸に対し凸になっているものはまれである。¹²⁾ それでも吸着等温線がS字型になるような重要な場合がいくつかある。本章で検討するモノアルキルリン酸2ナトリウムの水溶液表面への吸着、さらにはポリビニルピロリドンへのHClやL-トリプトファンのNa塩の吸着はその様な例である。本章では初めてS字型吸着等温線を与える系の理論的考察をおこない、さらにSDPの吸着等温線に関して検討した。

理 論

S字型吸着等温線の類別

固体表面や溶液表面への吸着、また高分子への低分子の結合、いずれの場合にも吸着等温線はLangmuirの式によって表わされる事が非常に多い。

特に溶液表面への吸着に関し、Langmuir吸着式はGibbs吸着式と結びつけられ、溶液の表面張力と濃度の関係を表わすSzyszkowski式を与える。この式は泡の安定性を検討するのに用いられる。¹³⁾

Langmuir吸着式の高分子の系への適用としては、牛血清アルブミンへのスルファンアミドの結合¹⁴⁾、染料やフェノキサゾン化合物の目のレンズ蛋白への結合¹⁵⁾、さらに、高分子同志の結合として手血清アルブミンのコンドロイチン硫酸への結合¹⁶⁾、等がある。

S字型吸着等温線はLangmuir吸着式をもとにして考察すると、次の2点に注目して説明される。すなわち、(A)吸着量の増加に伴い吸着部位の増加、(B)吸着相における吸着分手間の相互作用の2点である。Aの場合として、プラスチックや合成繊維への可塑剤や染料の吸着がある。この時、吸着により高分子は膨潤し、非晶性部分が增大し、同時に吸着部位も増大する。さらに、酵素蛋白に基質が結合し、酵素のアロステリック効果により、基質の結合部位が増加する場合がよくあり、S字型吸着等温線を与える。

本論においては、この様な A の場合を取扱わない事にした。なぜならば、水溶液表面において吸着分子に対する吸着部位が変化する事は考えられないからである。

B の場合としては、次の様な 3 つの場合がある。第 1 には吸着単分子層の中での分子間の相互作用が原因となる場合がある。第 2 には多層吸着における層の間の縦方向の相互作用が原因となる時である。さらに、第 3 として吸着したイオンと対イオンの相互作用のある場合である。以下に、これ等の場合について、それぞれ詳しく述べる事にする。

分子間相互作用のある場合

Langmuir 吸着式は次の様にかく事が出来る

$$\theta / (1 - \theta) = K' c \quad 2. 1-1$$

ここで c は溶液の濃度である。又、 θ に吸着占有率であって、吸着量を Γ 、飽和吸着量を Γ_s とすると、

$$\theta = (\Gamma / \Gamma_s) \quad 2. 1-2$$

となる。は吸着のエネルギー E と結びつけられ次の様になる。

$$K' = A_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad 2. 1-3$$

ここで A_0 は定数である。

例えば、固体表面へのメタノールの水溶液中からの吸着は S 字型吸着等温線を与える。これは吸着単分子相中におけるメタノール分子間の相互作用によるものである。¹⁷⁾ この時、 K' は θ に依存するので簡単な場合には式 2. 1-1 にかわって

$$\theta / (1 - \theta) = [K_0 e^{\frac{\theta \epsilon}{RT}}] \quad 2. 1-4$$

となる。 ϵ は分子間相互作用のエネルギーである。式 2.1-4 は $\epsilon = 0$ の時、Langmuir 吸着式となる。又、 $(\epsilon / RT) > 4$ の時、相分離が生ずる。

層の間に縦方向の相互作用のある場合

多層吸着において、第 1 の吸着層と吸着媒の相互作用が第 2 吸着層と第 1 層の間の相互作用より小さいならば、BET の理論は S 字型吸着等温線を与える。特に溶液中からの吸着においては溶媒の吸着が第 1 層の吸着の強さを弱めるので比較的良好に S 字型吸着等温線が見出される。

溶液中における粉末やコロイド粉子の懸濁性に関係して 2 分子層吸着が特に注目されている。それ故に、多層吸着のうち 2 分子層吸着について考えることにする。吸着の占有率、 θ は次式で与えられる。

$$\theta = \frac{K_1 c (1 + 2 K_2 c)}{1 + K_1 c (1 + K_2 c)} \quad 2.1-5$$

ここで K_1 、 K_2 は第 1、第 2 層の吸着に対する定数である。 $K_2 = 0$ の時、式 2.1-5 は Langmuir 吸着式 2.1-1 となる。 $K_2 \neq 0$ でなく、 $c \rightarrow \infty$ の時、 θ は 2 に近づき 2 層吸着がおこる。式 2.1-5 は又、次の様に変形される。

$$\frac{\theta}{2 - \theta} = \left(\frac{1 + 2 K_2 c}{2 + K_1 c} \right) K_1 c \quad 2.1-6$$

もし、 $(K_1 / K_2) = 4$ ならば、式 2.1-6 は再び Langmuir 吸着式となる。この時、 θ にかわって $\theta/2$ を吸着占有率と考えればよい。 (K_1 / K_2) の値が小さい時、式 2.1-6 は S 字型吸着等温線を与える。

対イオンの効果

吸着平衡は吸着相と溶液相の吸着分子、または吸着イオンの化学ポテンシャルは活動度 a の関数であるので、式 2.1-1 における濃度 c を a におきかえて、次の様になる。

$$\theta / (1 - \theta) = K a \quad 2.1-7$$

吸着質が電解質でなく非イオン性分子である時、溶液の濃度が低ければ a は c に比例する。吸着質が電解質であれば a は c に比例せず、イオンの濃度の積に比例する。これをイオン積と呼ぶことにする。これは、もちろん溶解度積と異なるので混同されてはならない。さて、活動度 a は次式で与えられる。

$$a = r_{\pm}^{\nu} c_{+}^{\nu_{+}} c_{-}^{\nu_{-}} \quad 2.1-8$$

ここで r_{\pm} はイオンの平均活動度係数、 c_{+} および c_{-} はカチオン、およびアニオンの濃度である。 ν 、 ν_{+} 、 ν_{-} は問題になっている電解質を形成している全イオンの数、カチオンの数、およびアニオンの数である。この様にして対イオンの活動度に対する関係のために a は濃度が低くてもこれに比例しない。

ただ一種の電解質の溶けている水溶液に対し、式 2.1-7、式 2.1-8 より次の関係を得る。

$$\theta / (1 - \theta) = K_{\nu} c^{\nu} \quad 2.1-9$$

$$K_{\nu} = K r_{\pm}^{\nu} (c_{+}^{\nu_{+}} c_{-}^{\nu_{-}}) \quad 2.1-10$$

θ と $(K_{\nu}^{1/\nu} \times c)$ の関係を種々の ν の値において Fig 2.1-1 に示した。活動度

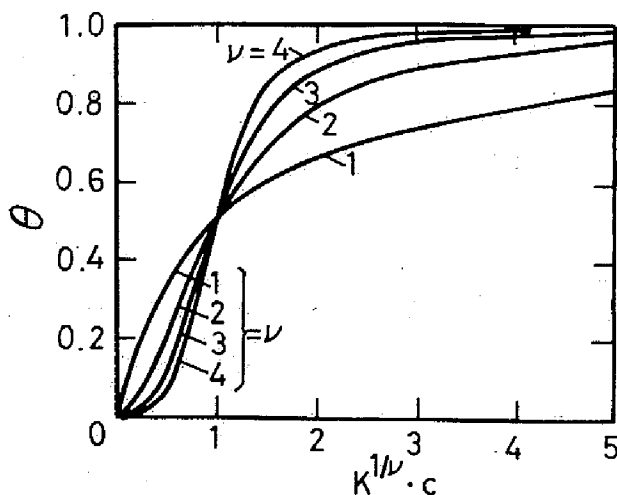


Fig 2.1-1 Theoretical Adsorption Isotherms of the Electrolytes consisting of ν ions.

係数 r_{\pm} の重要性に関しては後に述べるが、Fig 2.1-1において r_{\pm} は濃度 c に関係なく一定と仮定した。すなわち、 K_{ν} を一定と仮定した。 $\nu \geq 2$ の時、S字型吸着等温線が得られているが、これは濃度、 c にかわって濃度の ν 乗 c^{ν} が式 2.1-9 に与えられるためである。

水溶液の表面張力

電解質水溶液の表面張力や表面の吸着を検討するためには濃度ではなく、その溶液中の活動度 a を用いた Gibbs 吸着式が適用されねばならない。

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \tau}{\partial \ln a} \right)_{TP} \quad 2.1-11$$

界面活性電解質、 $(M^{+z+})_{\nu+} (D^{-z-})_{\nu-}$ と界面不活性電解質、 $(M^{+z+})_{\nu'+} (X^{-z-})_{\nu'}$ の混合水溶液を考えよう。界面活性アニオン D^{-z-} の濃度を c_{-} 、対イオン M^{+z+} の濃度を c_{+} とすると

$$\left. \begin{aligned} c_{+} &= \nu_{+} c + \nu'_{+} c' \\ c_{-} &= \nu_{-} c \end{aligned} \right\} \quad 2.1-12$$

となる。ここで c 、 c' は界面活性電解質と界面不活性電解質の濃度である。 c' を一定に保ち、 c を変化させる時、式 2.1-8、式 2.1-11、式 2.1-12 より次の様になる。

$$\Gamma = \frac{-1}{i RT} \left(\frac{d \tau}{d \ln c} \right) \left(1 + \frac{\nu d \ln r_{\pm}}{i d \ln c} \right) \quad 2.1-13(a)$$

$$i = \nu_{+} \left(\frac{\nu_{+} c}{\nu_{+} c + \nu'_{+} c'} \right) + \nu_{-} \quad 2.1-13(b)$$

このため表面張力 τ を濃度の対数 $\ln c$ で偏微分して得られる吸着量を Γ_c とすると、式 2.1-11 で与えられる真の吸着量 Γ との関係は次の様になる。

$$\Gamma_c = \Gamma (i + \nu d \ln r_{\pm} / d \ln c) \quad 2.1-14$$

もし、 $c' \ll c$ の時、または、 $c' = 0$ 時、 $i = \nu$ となる。もし、 $c' \gg c$ の時
は $i = \nu_-$ となる。 c_+ を一定に保った場合にも、すなわち、対イオン濃度を一
定に保った時にも $i = \nu_-$ となる。これ等の関係式は1価1価型電解質の実験結
果に対し適応されている。¹⁸⁾

さて、Gibbs 吸着式 2.1-1.1 を活動度 a を用いた Langmuir 吸着式 2.1-
7 と結びつけると、

$$\gamma_0 - \gamma = F = \Gamma_s RT \ln(1 + Ka) \quad 2.1-15$$

なる活動度 a を用いた Szyszkowski 式を得る。ここで、 γ_0 は純水の表面張力、
 F は表面圧である。 Γ_s は飽和吸着量であり、式 2.1-2 で与えられている。さ
て、活動度係数 γ_{\pm} に対し、Debye-Hückel 理論における Güntelberg の近
似式を用いる。

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad 2.1-16$$

$$A = 1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2} \quad 2.1-17$$

ここで D は溶媒の誘電率、 J はイオン強度であり、混合電解質水溶液に対し、

$$J = \frac{1}{2} (|Z_+ Z_-| \nu c + |Z_+ Z'_-| \nu' c') \quad 2.1-18$$

$$(\nu' = \nu'_+ + \nu'_-)$$

となる。

結 果

モノアルキルリン酸 2 ナトリウムの吸着

Fig 2.1-1 より明らかな様に $\nu \geq 2$ において、S 字型吸着等温線が得られる。
S 字型の特徴は ν の値が大きくなるほど顕著である。 $\nu = 2$ においてはあまり目
立たない。モノアルキルリン酸 2 ナトリウムは $\nu = 3$ であり、比較的顕著な S

字型吸着等温線を与えるであろう。

モノドデシルリン酸2ナトリウム (SDP) の水溶液の表面張力と濃度の関係を Fig2.1-2 の左図に示した。これは Fig1.2-1 と同じものである。添加電解質は NaOH と NaCl であり、両者の濃度の和を添加電解質濃度 c' とした。 c' を一定に保ち、 c を変化させて表面張力 γ を測定した。温度は 25°C である。各測定曲線の屈折点より得られる臨海ミセル濃度 cmc を Table2.1-1 に示した。右図は表面張力 γ を濃度 c にかわって活動度 a に対して示したものである。 c' の値によらず全ての測定値はほぼ1つの曲線上にくることがわかる。

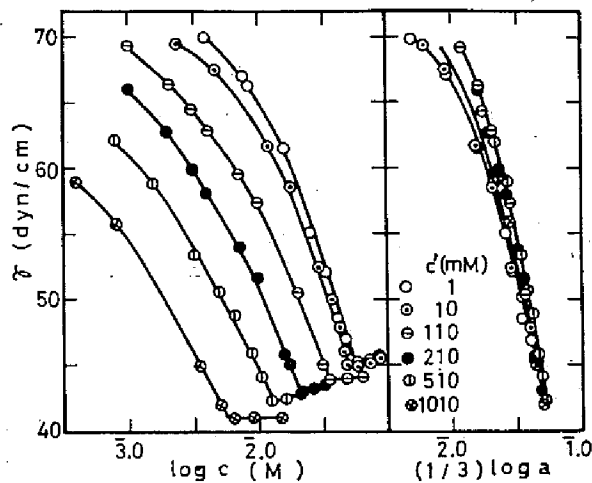


Fig2.1-2 The Relations between γ and $\log c$ or $\log a$ for SDP.

Table 2.1-1 Critical Micelle Concentration of SDP

$c' (\text{M})$	$\text{cmc} (\text{mM})$
0.001	50
0.01	41
0.11	35
0.21	20
0.51	12
1.01	5.7

Gibbs 吸着式 2.1-11 を用いて吸着量 Γ を求め Fig 2.1-3 にて SDP 濃度 c に対しプロットした。 $c' = 1, 10, 110 \text{ mM}$ における Γ と c の関係を示した。図中の実線は活動度 a を用いた Langmuir 吸着式 2.1-7 より計算された Γ と c の関係を示したものである。式 2.1-7 における $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ であり、 K の値は Table 1.2-1 に示されている。図より明らかではあるが、 $c' = 1 \text{ mM}$ の吸着等温線(1)は S 字型である。 $c' = 110 \text{ mM}$ と増大すると、吸着等温線(3)が示す様に Langmuir の吸着等温線にほぼ一致してくる。第 1 部第 2 章に示したように活動度 a を用いた Langmuir 吸着式 2.1-7 は添加電解質濃度 c' の値にかかわらず成立する。 c' が大きい時は a は c に比例する様になり、吸着量 Γ と SDP 濃度 c の間にも Langmuir 吸着式が成立する様になる。Table 1.2-1 からわかる様に K 、すなわち活動度 a を用いた Langmuir 式の定数は添加電解質濃度 c' の変化に対し少し変化する

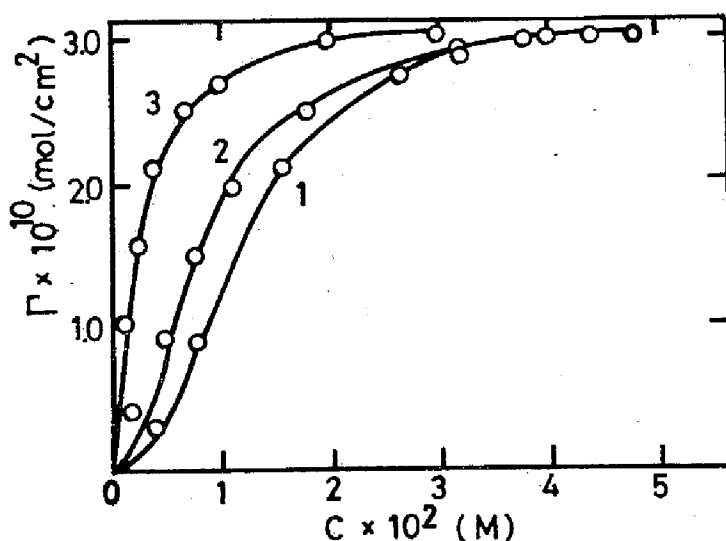


Fig 2.1-3 Relation between the Adsorption Amount, Γ and the Concentration of SDP, c

1. $c' = 1 \text{ mM}$
2. $c' = 10 \text{ mM}$
3. $c' = 110 \text{ mM}$

る。一方、濃度 c を用いた Langmuir 式の定数 K' は c' より大きく変化する。 c' が千倍に変化しても K の値は半分になるだけであるが、 K' の方が c' が 10 倍変化する

だけで10倍も変化する。しかも、 $c' = 1$ 、10 mM においては濃度を用いた Langmuir 吸着式は成立しないので K' の値も得られてはいない。

Gibbs 吸着式 2.1-11 と活動度を用いた Langmuir 吸着式 2.1-7 より活動度を用いた Szyszkowski 式 2.1-15 を得る。これに基づいて表面圧 F の測定値を $\ln(1 + Ka)$ に対しプロットすると Fig 1.2-5 に示すように c' の値に関係なく一直線にのり、 $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ を与えた。この結果は a が与えられれば c' の値にかかわらず溶液の表面張力 γ が決まるという事を示す。Fig 2.1-2 の右図はまた、この事をよく示めている。

式 2.1-7, 式 2.1-11, 式 2.1-15 を用いた同様の取扱いはアルキル基の炭素原子数が12のSDPのみならず14のモノテトラデシルリン酸2ナトリウム(STP), 16のモノヘキサデシルリン酸2ナトリウム(SHP)に対しても適用されるが、これについては次章で述べる。

対イオンの効果

界面活性アニオンの吸着に対し、表面電位 ϕ による効果はしばしば次式で表される。すなわち、1価1価型電解質の場合には

$$\theta / (1 - \theta) = (K e^{-z\phi/kT}) c_- \quad 2.1-20$$

となる。¹⁰⁾

本論の取扱いに従うと、式 2.1-7, 式 2.1-8 より次の様になる。

$$\theta / (1 - \theta) = (K \gamma_{\pm}^2 c_+) c_- \quad 2.1-21$$

表面電位 ϕ にかわって対イオン濃度 c_+ が問題になっている。

電荷を有する界面は常に対イオンにおおわれている。この対イオンの効果は重要であり、式 2.1-20 においても対イオンの挙動を考慮すると ϕ に対する評価が過大である事がわかる。なぜならば、1つのイオンが界面に吸着するとその対イオンも又、界面に吸着する。このため対イオンにより前者の吸着の際の電気的エネルギーをほとんど補ってしまうからである。

界面活性電解質の溶液表面や固体表面の吸着さらにミセル形成の3つの場合に

対する対イオンの効果はすべて同様に取扱い事が出来る。そして吸着量は対イオン濃度増大に伴ない大きくなる。又、吸着量は電解質の溶液中の活動度によって決定される。例えば、電解質感受性の直接染料のセルロース染色において、染料濃度と対イオンの積、厳密には活動度が重要な役割を持っている事がわかっている。²⁰⁾

M. E. Hobbs はミセル形成をミセルへの界面活性剤イオンの吸着平衡として取扱い、臨界ミセル濃度 cmc を決定する事をこころみた。それによると、表面電位 ϕ を Poisson - Boltzman 式を用いた Gouy - Chappman の理論より計算し 1価1価型のイオン性界面活性剤に対しては次式を与えた。²¹⁾

$$\log \text{cmc} = -\log c_i + \alpha \quad 2.1-22$$

ここで、 c_i は cmc における対イオン濃度、 α は定数である。式 2.1-22 はイオン積、 $(\text{cmc}) \times c_i$ が cmc において一定である事を示す。しかし、 $\log \text{cmc}$ の $\log c_i$ に対する実験的に得られる直線の傾きは -1 ではなくて約 -0.5 となる²¹⁾。そこで、係数、 β を導入して、

$$\log \text{cmc} = -\beta \log c_i + \alpha' \quad 2.1-23$$

となる。この β の値に対しての物理的な意味は、しかし、曖昧なままになっている。本論の立場より見ると、cmc において一定であるのはイオン積ではなく活動度であるので、 π イオン性界面活性剤に対し、

$$\nu_- \log \text{cmc} + \nu_+ \log r_{\pm} = -\nu_+ \log c_i + \log a_m \quad 2.1-24$$

となる。 a_m は cmc における活動度であり定数である。

SDP においては $\nu = 3$, $\nu_+ = 2$, $\nu_- = 1$, $c_i = 2 \text{cmc} + c'$ となる。又、1価1価型の SDS においては $\nu = 2$, $\nu_+ = \nu_- = 1$, $c_i = \text{cmc} + c'$ となる。Fig 1.2-8 において、SDP や SDS に対し式 2.1-24 の正しい事が明らかにされた。

第2章 モノアルキルリン酸2ナトリウムとその混合物水溶液の表面張力

界面活性剤の混合物水溶液からのその表面への混合吸着を基礎的に取扱った研究はほとんどない。これは Gibbs 吸着式を混合系に適用する際に生ずる困難も一因となっている。

本章ではアルキル基の炭素原子数が 12, 14, 16 のモノドデシル (モノラウリル) リン酸 2 ナトリウム (SDP), モノテトラデシルリン酸 2 ナトリウム (STP) モノヘキサデシルリン酸 2 ナトリウム (SHP) について, それぞれの単独の水溶液の界面化学的研究をおこなった。これに基づいて SDP と SHP の混合水溶液の表面張力, 吸着量を与える理論を導びき, これと実験結果の比較をした。

一方, ミセル形成についても同様に, まず, 単独の水溶液中でのミセル形成について研究し, これに基づいて混合系の理論を導びき実験結果と比較した。

結 果

SDP, STP および SHP 水溶液の表面張力 γ と濃度 c の関係を Fig 2.2-1 の左図に示す。いずれの場合も γ は c の増加と共に減少する。濃度 c が一定のもとで比較すると, アルキル基の炭素原子数の多い SHP がもっとも γ が少ない。炭素原子数の少ない SDP はもっとも γ が高い。各測定曲線の屈折点は臨界ミセル濃度, cmc であるが, この値は又, アルキル基の炭素原子数が大きい程小さくなる。Fig 2.2-1 の右図は SDP, STP および SHP 水溶液の表面張力, γ を濃度にかえて活動度 a に対して示したものである。

Fig 2.2-2 は SDP, STP, SHP 水溶液, および, SDP と SHP の混合水溶液の表面張力を濃度に対して示したものである。SDP, STP, SHP の単独の水溶液の測定値は Fig 2.2-1 と同じものである。混合水溶液に関し, SDP を第 1 成分, SHP を第 2 成分とし, その濃度を c_1, c_2 とする。総濃度を c_t とすると $c_t = c_1 + c_2$ である。 x_1 を混合比率とすると, $c_1 = x_1 c_t$, $c_2 = (1 - x_1) c_t$ となる。Fig 2.2-2 は $x_1 = 0.5, 0.8, 0.9$ および 0.95 と一定に保ち, 総濃度 c_t を変化させて表面張力 γ を測定した結果である。 x_1 の値にかかわらず c_t が増大すれば γ は低下する。 c_t が一定のもとで比較すると, SDP の分率 x_1 が大きい程 γ は大きく

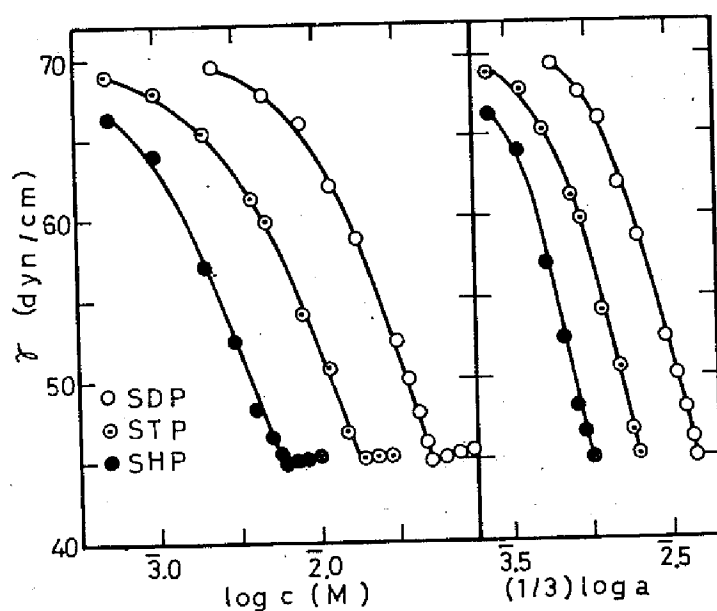


Fig 2.2-1 Relation between the Surface Tension γ and Concentration, c , or Activity, a .

○ : SDP , ◐ : STP , ● : SHP , 25° C

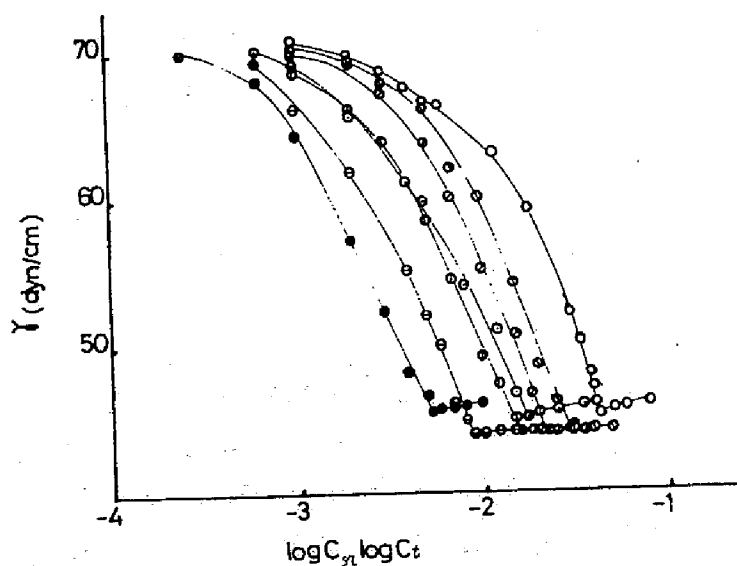


Fig 2.2-2 Surface Tension, γ , vs $\log c$ or $\log c_t$

○ : SDP , ◐ : STP , ● : SHP .

⊖ : $x_1 = 0.5$ ⊕ : $x_1 = 0.8$ ⊗ : $x_1 = 0.9$,

⊙ : $x_1 = 0.95$

なる。各測定曲線の屈折点は又、臨界ミセル濃度 cmc であるが、この値は x_1 の増大と共に大きくなる。ある一定の表面張力を与える濃度 (c 又は c_t) の対数を x_1 に対し示すと Fig 2.2-3 に示される様になる。(実線)。 x_1 すなわち SDP の組成が増大するにつれ、所定の表面張力を与えるに要する濃度は大きくなる。 $x_1 = 0.5$ の場合と STP の場合を比較すると、STP の濃度の方が SDP と SHP の等モル混合物の総濃度より大きくなる。

Fig 2.2-4 も SDP と SHP の混合水溶液の表面張力 γ の測定結果である。この場合、SDP の活動度 a_1 又は、SHP の活動度 a_2 の一方を一定に保ち、他方を変化させている。この為には以下の様な条件のもとで測定をする。すなわち、 c_1 又は c_2 の一方を一定に保ち他方を変化させて γ を測定する。又、イオン強度、 I もそれぞれの測定において一定に保つ。測定曲線 1, 2, 3 は SDP 濃度、 $c_1 = 4 \times 10^{-3}$, 1.2×10^{-2} , 1.8×10^{-2} M にそれぞれ保ち、 c_2 を変化させて測定したものである。同時に $c_1 + c_2 + [Na_2SO_4] = 8 \times 10^{-3}$, 1.5×10^{-2} , 2×10^{-2} M と一定に保ち、これにより対イオン濃度 $[Na^+]$ とイオン強度 I を一定に保つ様にした。

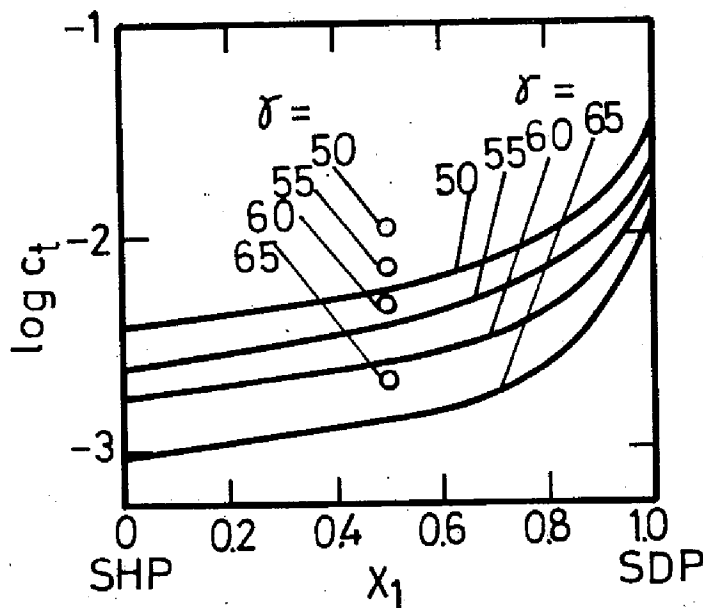


Fig 2.2-3 Logarithm of Total Concentration vs Mole Fraction of Mixing.

the parameter : γ (dyn/cm), O : STP

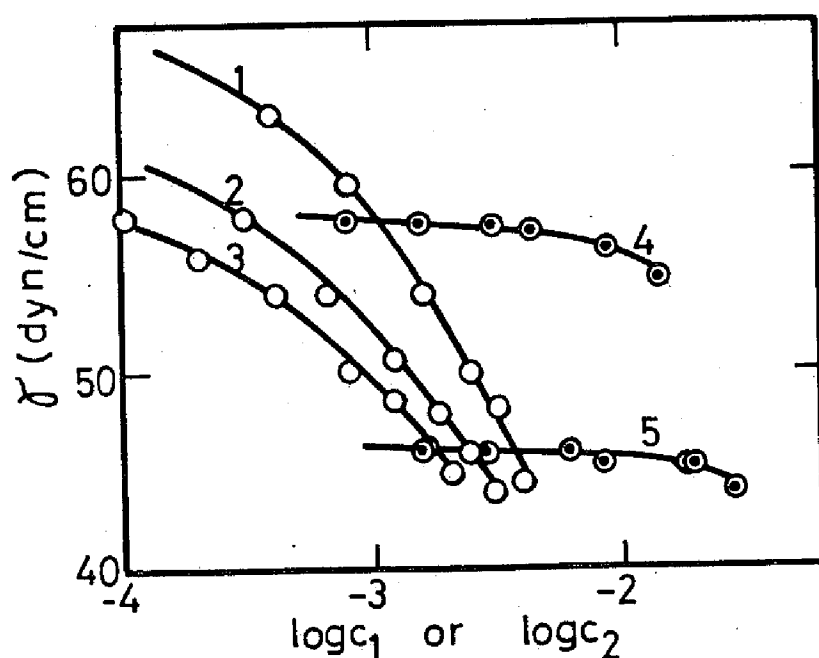


Fig 2.2-4 Surface Tension, γ vs $\log c_1$ or $\log c_2$
 curves 1, 2, 3 : $a_1 = \text{constant}$ ($c_1 = \text{constant}$)
 curves 4, 5 : $a_2 = \text{constant}$ ($c_2 = \text{constant}$)

Na_2SO_4 はモノアルキルリン酸 2 ナトリウムと同じく 1 価 2 価型電解質であるので、これと $c_t (=c_1 + c_2)$ の和を一定に保てば J を一定に保つ事が出来る。SDP の活動度 a_1 は、

$$a_1 = r_{\pm}^3 c_1 [Na^+]^2 = r_{\pm}^3 c_1 \{2(c_1 + c_2 + [Na_2SO_4]) + 0.01\}^2 \quad 2.2-1$$

となり、 r_{\pm} は J のみに依存するので一定であり、⁹⁾ a_1 も一定となる。式 2.2-1 における 0.01 という値は先に述べた様にイオン交換を防ぐために加えられた NaOH の濃度 (M) である。測定曲、1, 2, 3 においては $a_1 = 9.17 \times 10^{-7}$, 5.07×10^{-6} , 1.04×10^{-5} である。又、測定曲線 4, 5 は $c_2 = 7.5 \times 10^{-4}$, 1.5×10^{-3} M であり、 $c_1 + c_2 + [Na_2SO_4] = 1.5 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} M と一定に保って c_1 を変化させ γ を測定したものである。曲線 4, 5 において、

$a_2 = 3.17 \times 10^{-7}$, 1.36×10^{-5} と一定である。この様な条件の設定は後述もするが、混合系へのGibbs吸着式の直接的適用を可能にする。Fig 2.2-4からSDP濃度 c_1 を一定に保ち、アルキル基の炭素原子数の多いSHP濃度 c_2 を変化させた方がその逆の場合より表面張力 γ の変化が大きい事がわかる。

考 察

吸着に対するアルキル基の炭素原子数の効果

前にも述べたが、SDP, STP, SHP の単独水溶液に対してGibbs吸着式は

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T,P} \quad 2.2-2$$

となる。活動度 a は次式の様になる。

$$a = \gamma_{\pm}^3 c (2c + c')^2 \quad 2.2-3$$

ここで $c' = 0.01M$ である。 a を用いたLangmuir式は

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s K a}{1 + K a} \quad 2.2-4$$

である。Gibbs 吸着式とLangmuir 吸着式より

$$F = \gamma_0 - \gamma = \Gamma_s RT \ln (1 + K a) \quad 2.2-5$$

なるSzyszkowski式が得られるのは今まで同様である。 F は表面圧である。 K に対し適当な値を与え、 F の測定値を $\ln(1 + K a)$ に対してプロットすれば、その直線の傾きより飽和吸着量、 Γ_s が与えられる。

Fig 2.2-5はSDP, STP, SHPに対し K の値として、それぞれ、 4.5×10^5 , 4.8×10^6 , 3.3×10^7 を与え、 F を $\log(1 + K a)$ に対して示したものである。アルキル基の炭素原子数によらず、すべての測定値は一本の直線にのる。この直線の傾きより、炭素原子数によらず $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ である事がわかった。この値は1分子あたりの占有面積として 53.0 \AA^2 に相当する。Fig 2.2-5 には同

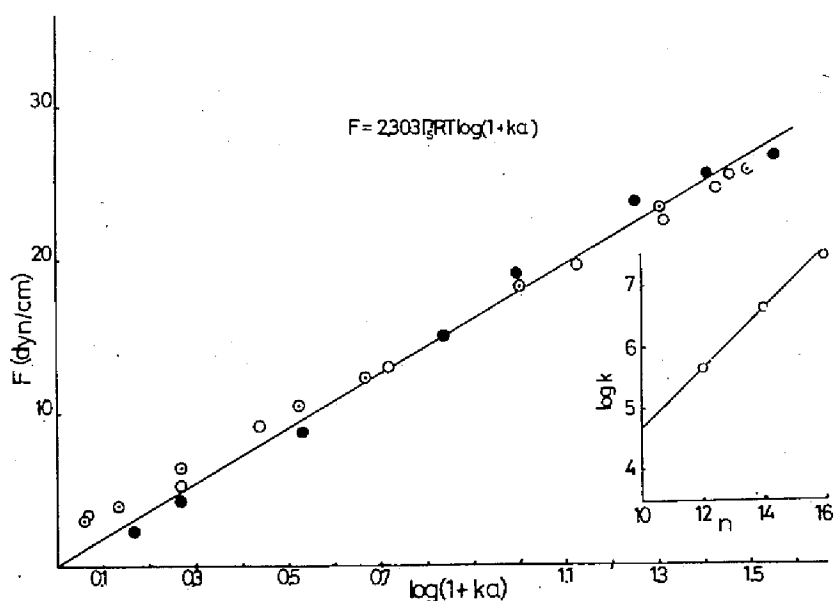


Fig2.2-5 The Szyszkowski Plots and the Relation between $\log K$ and the Number of Carbon Atoms in Alkyl Group, n .

○ : SDP, ◐ : STP, ● : SHP.

時に K の対数をアルキル基の炭素原子数に対して示した。 $\log K$ は炭素原子数 n に対し直線関係を持つ事がわかる。吸着の自由エネルギー ΔG^0 と吸着の定数 K の間には次の関係がある。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

2. 2-6

式 2.2-6 より Fig2.2-5 の $\log K$ vs n が直線になるという結果は、メチレン基あたりの吸着の自由エネルギーは一定であり、その値 $\omega = 682 \text{ cal/mole}$ である事を示す。この値は Traube の値、 $\omega = 650 \text{ cal/mole}^{22)}$ とほぼ一致する。

SDP と SHP の混合吸着

先に Gibbs 吸着式と活動度 a を用いた Langmuir 吸着式より Szyszkowski 式を導びき、モノアルキルリン酸 2 ナトリウムの水溶液の表面張力と吸着に関して議論したが、ここでは、この理論を SDP と SHP の混合系に拡張しよう。

混合系の Gibbs 吸着式は SDP, SHP の活動度を a_1, a_2 又, 吸着量を Γ_1, Γ_2 とすれば,

$$-d\gamma = \Gamma_1 RT d \ln a_1 + \Gamma_2 RT d \ln a_2 \quad 2. 2-7$$

となる。又,

$$a_1 = r_{\pm}^3 c_1 [Na^+]^2 = r_{\pm}^3 c_1 [2ct + c']^2 \quad 2. 2-8$$

$$a_2 = r_{\pm}^3 c_2 [Na^+]^2 = r_{\pm}^3 c_2 [2ct + c']^2 \quad 2. 2-9$$

である。 $ct = c_1 + c_2$ であり, 添加電解質濃度 $c' = 2[Na_2SO_4] + [NaOH]$ である。Fig 2.2-2 の結果を検討する場合は $[Na_2SO_4] = 0$ であり, $c' = [NaOH] = 0.01M$ である。

さて, 先に SDP, SHP に対する Langmuir 吸着式の定数を得たが, これを K_1, K_2 とする。又, 飽和吸着量 Γ_s は同じ値となった。これ等の事から混合系における吸着相での SDP と SHP の理想混合を考えると, この系における SDP, SHP の活動度を用いた Langmuir 吸着式は次の様になる。

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_s K_1 a_1}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad 2. 2-10$$

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_s K_2 a_2}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2} \quad 2. 2-11$$

式 2.2-10, 式 2.2-11 を式 2.2-7 に代入して積分すれば混合系の Szy-szkowski 式は次の様になる。

$$F = \gamma_0 - \gamma = \Gamma_s RT \ln (1 + K_1 a_1 + K_2 a_2) \quad 2. 2-12$$

ここで求めた $K_1 = 4.5 \times 10^5$, $K_2 = 3.3 \times 10^7$ を代入し, $\ln (1 + K_1 a_1 + K_2 a_2)$ を計算する。これに対して表面圧 F の測定値をプロットすれば直線関係が得られ, その傾きより得られる $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ と一致する事が期待される。

Fig 2.2-6に示す様に $\log(1 + K_1 a_1 + K_2 a_2)$ を横軸にとり、表面圧 F の測定値を縦軸にとると、 x_1 の値にかかわらず全ての測定値が一本の直線となる事がわかる。実線で示された直線は $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ を与える理論線である

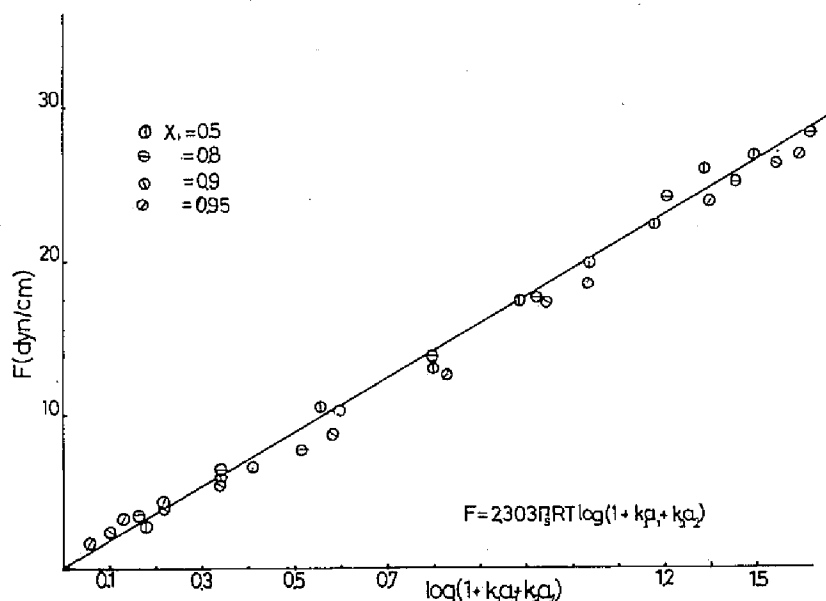


Fig 2.2-6 The Szyszkowski Plots for SDP - SHP Mixed Systems.

が、実験結果はこれとよく一致する。この事より、混合吸着相ではSDPとSHPが理想混合し、かつ、吸着式 2.2-10, 2.2-11の正しい事が証明された。

さて、 a_1 又は、 a_2 のいずれか一方が一定の時はGibbs吸着式 2.2-7は、

$$-d\gamma = \Gamma_1 RT d \ln a_1 \quad 2.2-13$$

又は、

$$-d\gamma = \Gamma_2 RT d \ln a_2 \quad 2.2-14$$

となる。式 2.2-3 と式 2.2-14 はそれぞれ式 2.2-6, 式 2.2-7 を用いれば積分されて、再び式 2.2-12 を与える。ただし表面圧 F にかわって $F - F_2$ $F - F_1$ で示す。 F_2 は a_2 が一定の溶液において $a_1 = 0$ の時の表面圧であり、 F_1 はその逆である。Fig 2.2-7 に a_1 又は、 a_2 一定下での表面圧の測定値を

$\log(1 + K_1 a_1 + K_2 a_2)$ に対して示した。実線は $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$ とした理論曲線である。ここでも理論と実験結果はよく一致する。

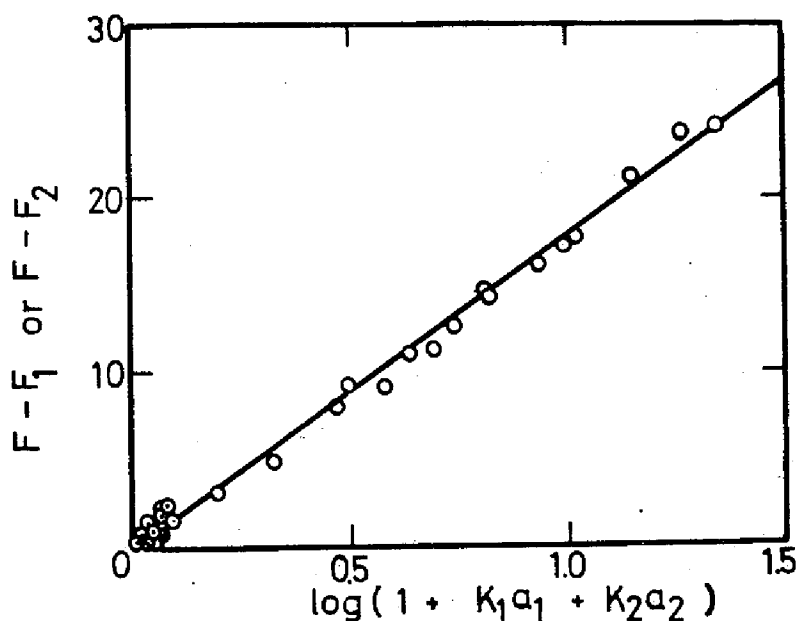


Fig 2.2-7 The Szyszkowski Plots for SDP - SHP Mixed Systems.

- : $a_1 = \text{constant}$
 ◐ : $a_2 = \text{constant}$

さて、Fig 2.2-4の測定曲線 4, 5 は a_2 が一定の条件であるので式 2.2-13 より吸着量 Γ_1 が求まる。この Γ_1 は SDP と SHP の混合吸着相における SDP の吸着量である。式 2.2-13 より得られる Γ_1 を a_1 に対し示すと Fig 2.2-8 に示す様になる。さらに式 2.2-10 より計算される吸着量 Γ_1 を示すと破線の様になる。両者はよく一致している。同様に Fig 2.2-4 の測定曲線 1, 2, 3 に対し式 2.2-14 を適用し、 Γ_2 を求め a_2 に対し示すと Fig 2.2-9 の様になる。式 2.2-11 より算出される Γ_2 の値を破線で示した。ここでも混合系の Gibbs 吸着式による計算値と Langmuir 吸着式による計算値はよく一致した。この様にして再び、吸着相における理想混合と混合系の Langmuir 吸着式 2.2-10 と 2.2-11 の正しい事が明らかになった。

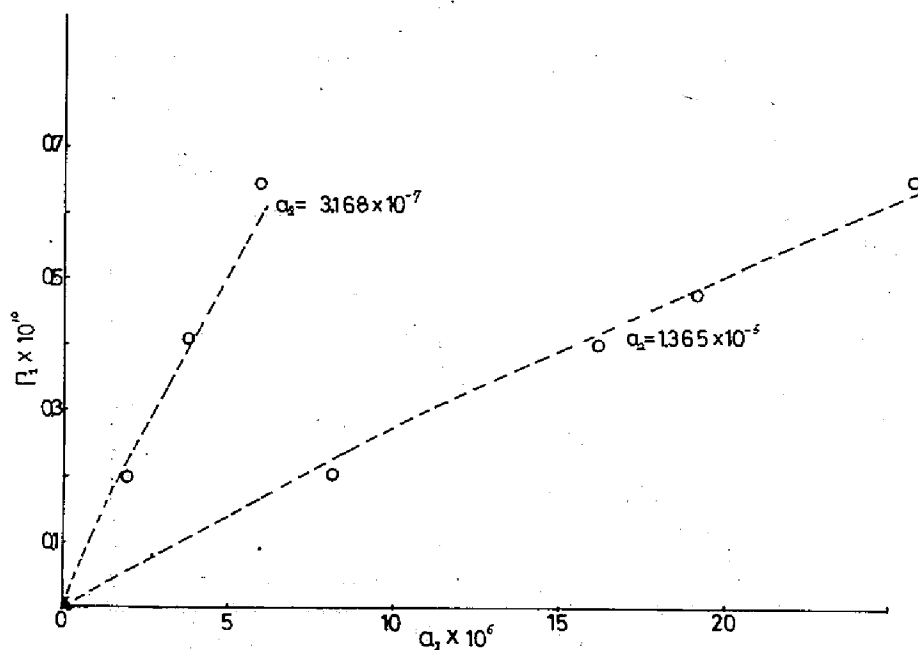


Fig 2.2-8 The Adsorption Amount, Γ_1 vs a_1 .
broken line : calculated by Eq 2.2-10

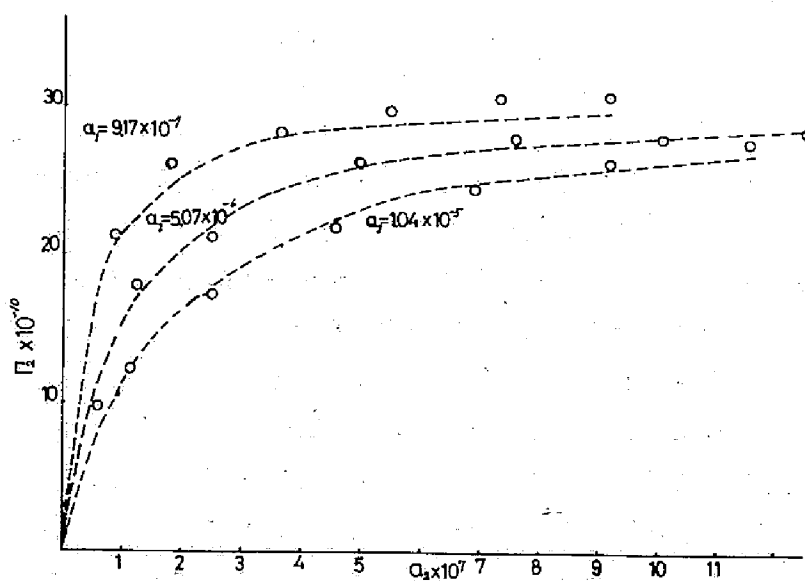


Fig 2.2-9 The adsorption Amount, Γ_2 vs a_2 .
broken line : calculated by Eq 2.2-11

アルキルリン酸 2 ナトリウム の水溶液中でのミセル形成に対し、その標準自由エネルギーは、

$$\Delta G_m^0 = RT \ln a_m \quad 2.2-15$$

であり、

$$a_m = \gamma_{\pm}^3 cmc (2cmc + c')^2 \quad 2.2-16$$

となる。

Fig 2.2-10 において SDP, STP, SHP の臨界ミセル濃度における活動度 a_m の対数をアルキル基の炭素原子数、 n に対し示すと (○印)、実線が示すように直線となる。この結果を式 2.2-15 と合わせて考えると、アルキル基中のメチレン基あたりのミセル形成の自由エネルギー ω_m として 613 cal/mole を得る。これより式 2.2-15 の ΔG_m^0 は n と関係づけられ、

$$\Delta G_m^0 = -n\omega_m + h \quad 2.2-17$$

となる。ここで、 h は定数である。

前部のミセル形成に対する添加電解質の効果も合わせると、 25°C において次の様になる

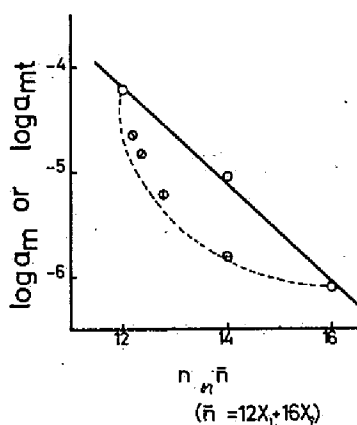


Fig 2.2-10 $\log a_m$ vs n , and $\log a_{mt}$ vs \bar{n} .
broken line is calculated by Eq 2.2-24

$$\log \text{cmc} = -3 \log r_{\pm} - 2 \log [N_a^+] - 0.471n + 1.424 \quad 2.2-18$$

混合ミセルの形成

水溶液中におけるイオン性界面活性剤の同族体混合物の混合ミセル形成に関し、篠田はHobbsの理論²¹⁾を拡張して、その臨界ミセル濃度、cmcをアルキル基の炭素原子数と混合比の関数として理論的に与えた。²³⁾本論においては、ミセル形成はすべて活動度を用いて議論してきた。そこで式 2.2-15 を混合系に拡張する事にする。混合水溶液中で混合ミセルが形成されている時、成分1 (SDP), 成分2 (SHP)の活動度を a_{m1} , a_{m2} とする。混合ミセル中でSDPとSHPが理想混合していると考えれば、混合ミセルと溶液中のモノマーの平衡関係はSDP, SHPに対し次式の様になる。

$$RT \ln a_{m1} = \Delta G_{m1}^0 + RT \ln y_1 \quad 2.2-19$$

$$RT \ln a_{m2} = \Delta G_{m2}^0 + RT \ln (1 - y_1) \quad 2.2-20$$

ここで、 y_1 はミセル中でのSDPのモル分率である。SHPのモル分率は $(1 - y_1)$ となる。又、 ΔG_{m1}^0 , ΔG_{m2}^0 は式 2.2-17 より

$$\Delta G_{m1}^0 = -n_1 \omega_m + h \quad 2.2-21$$

$$\Delta G_{m2}^0 = -n_2 \omega_m + h \quad 2.2-22$$

となる。これ等の式より y_1 を消去し、さらに、

$$a_{mt} = a_{m1} + a_{m2} \quad 2.2-23$$

とすれば、

$$a_{mt} = e^{\frac{h}{RT}} / \left(x_1 e^{\frac{n_1 \omega_m}{RT}} + x_2 e^{\frac{n_2 \omega_m}{RT}} \right) \quad 2.2-24$$

となる。ここで、 $n_1 = 12$, $n_2 = 16$, $\omega_m = 613 \text{ cal/mole}$ を代入して a_{mt} を理論的に計算する事ができる。

Fig 2.2-10 には平均炭素数 \bar{n} を次式で定義して、

$$\bar{n} = n_1 x_1 + n_2 x_2 \quad 2.2-25$$

これに対し $\log a_{mt}$ の実験値をプロットした。破線の曲線は式 2.2-14 の与える理論値であるが、実験値との一致はかなり良い。

この様にして、ミセル相において、吸着相同様に、SDP と SHP の理想混合が明らかとなった。

第3部 単分子膜中における脂質の混合性と侵入性

生体膜はリン脂質やコレステロールなどからなる混合膜であり、それ等の成分が膜の物理化学的性質に影響を与え、その機能を保持させている。コレステロールはリン脂質と混合し、膜の流動性に影響をおよぼす。²⁴⁾この様にして膜中での成分の混合性はその機能と結びついた重要な性質である。

ここでは、第一章において、まず、コレステロール(CH)、そのアセテート(CA)、さらにそのプロピオネート(CP)から2成分づつを取り、モノヘキサデシルリン酸2ナトリウム(SHP)水溶液の表面で混合単分子膜として展開した。その膜の崩壊圧の組成依存性に基づいて成分の混合性に関して研究した。この結果、これ等の成分は混合単分子膜中で理想的に混合している事がわかった。又、混合膜は共崩壊点を示す事もわかった。

第2章において、コレステロール(CH)とモノヘキサデシルリン酸(HPA)の混合単分子膜を塩酸水溶液上で展開し、特に尿素が水溶液に添加された時の混合単分子膜への影響を研究した。HPAは塩酸水溶液上の単分子膜中において、そのリン酸基間に水素結合を形成し、分子同志が会合し、クラスターを形成する。この為にCHと混合する事がなく、いわゆる“*patch*”を有する混合単分子膜が形成される。しかし、尿素の添加によりこの分子間のリン酸基による水素結合は切断され、CHと良く混合する様になった。HPAはホオスファチジン酸などの酸性リン脂質のモデル物質であり、この結果は生体膜中の酸性リン脂質の挙動を研究する上に重要な知見となるであろう。

最後に第3章において、モノヘキサデシルリン酸2ナトリウム(SHP)の水溶液表面で展開されたCH、CAおよびCPの単分子膜について研究した。これ等の単分子膜はSHP水溶液上では純水上よりもより膨張したものとなった。これ等の系に対し、Gibbs吸着式を導き、単分子膜中のSHPの侵入量(*Penetration amount*)を計算した。この結果、SHPの侵入量は表面のCH、CA、CPなどの不溶性成分の分子当り占有面積(表面の単位面積あたりのモル数の逆数)により著しく影響される事を見出した。

不溶性単分子膜への可溶性成分の侵入の問題は生体膜と医薬品などの相互作用

の研究上，重要である。本論の結果はこれに基礎的な知見を与えるであろう。

第1章 コレステロールとそのエステルの混合単分子膜 の2段階崩壊

不溶性単分子膜を圧縮し、その分子あたり占有面積を減少させていくと、単分子膜の表面圧は増大し、ある値で一定となり、さらに圧縮しても変化しなくなる。これは膜が崩壊を始め、単分子膜とその崩壊によって形成された3次元相の間の熱力学的平衡が成立するためである。しかし、単分子膜の崩壊は必ずしも熱力学的平衡を伴って生ずるとは限らず、過圧縮がおこる事もしばしばある。本章においてはモノヘキサデシルリン酸2ナトリウム(SHP)水溶液上において、コレステロール(CH)、そのアセテート(CA)、および、そのプロピオネート(CP)のうちより2成分ずつをとりその混合単分子膜を展開して研究した。CHとCA、およびその混合物の単分子膜は熱力学的平衡を維持しながら崩壊するが、CPやこれを含む混合単分子膜は過圧縮される。CP単分子膜の崩壊圧の平衡値を与える様な実験法をも取り上げ、CH、CA、CPの混合単分子膜の崩壊と混合性について検討した。

結 果

コレステロールアセテート単分子膜の検討

コレステロール(CH)、コレステロールアセテート(CA)の混合単分子膜の研究に先立ち、それぞれの単独の単分子膜の研究をした。CHについては後の第3章にて詳しく述べるので、ここではCA単分子膜について述べる。

Fig3.1-1は種々の値のSHP濃度 C_2 の水溶液上で展開されたCA単分子膜の表面圧-面積曲線(F-A曲線)である。Aは分子当りの占有面積($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)で示した。温度は 25°C である。溶液中には添加電解質として NaOH を 0.01M 加えてある。Fig3.1-1のF-A曲線はSAD法(○印)とICA法(⊗印)の両方で得られたものである。ここで、SAD法とは単分子膜をバリアー(仕切板)で圧縮し、分子当たり占有面積Aを減少させ表面圧Fを測定する方法であり、ICA法は一定面積の溶液表面へ不溶性成分を追加していく事によりAを減少させる方法である。2つの方法より得られる測定値はよく一致している。めいめいのF-A曲線は屈折点を持ち、この点よりAの値の小さい領域では表面圧Fは一定となる。

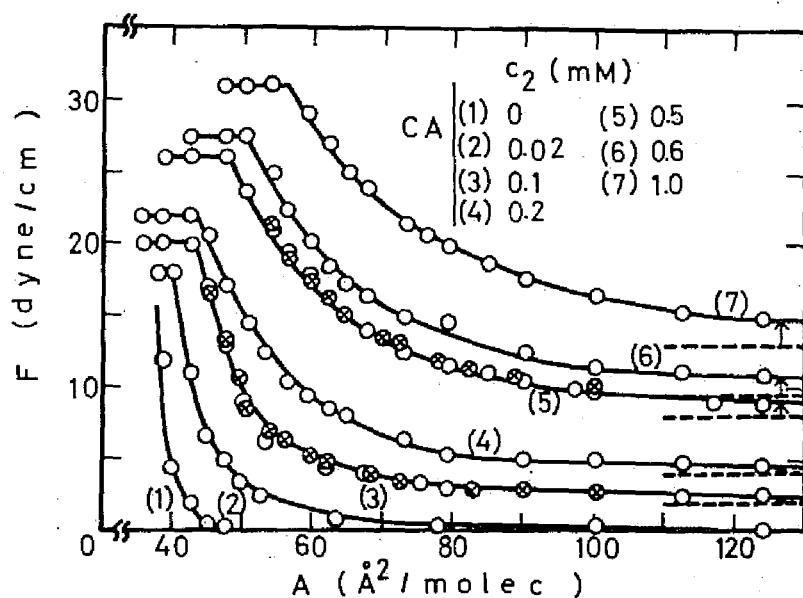


Fig8.1-1 Relation between the Surface Pressure, F , and Molecule Area, A of CA Monolayer at Various SHP Concentration, c_2 .

○ : SAD - method ,

⊗ : ICA - method.

これは CA 単分子膜が崩壊したためであり、この表面圧を崩壊圧 F_c とする。 F_c の値は安定であり、崩壊圧を示す CA の単分子膜を長時間、放置してもこれは変化しない。さらに、この F_c の値は問題になっていると同じ濃度 c_2 の水溶液上で得られる CA の平衡拡張圧 F_s と等しい。 $F-A$ 曲線は c_2 が大きくなると高表面圧側に移動する事がわかる。

さて、表面圧 F は次の様に定義される。

$$F = \tau_0 - \tau$$

3. 1-1

表面に不溶性成分 (CA) の単分子膜がない時の SHP の吸着単分子膜による表面圧を F_{SHP} とすれば、

$$F_{SHP} = \tau_0 - \tau_{SHP}$$

ここで τ_{SHP} はSHP水溶液の表面張力である。Fig3.1-1の $F-A$ 曲線はすべて、 A が十分に大きくなれば破線で示される表面圧の値に近づく。この値が F_{SHP} である。 c_2 の増大による $F-A$ 曲線の高表面圧側への移動は、それ故に F_{SHP} の増大による。この効果を取り除くために、実用表面圧 F' を次式で導入する。

$$F' = F - F_{SHP} = \tau_{SHP} - \tau \quad 3.1-3$$

F' は純水の表面張力 τ_0 によって定義される F とは異なり、 τ_{SHP} に基づいて定義される。

F' を用いれば、Fig 3.1-1はFig3.1-2 の様へ書き改める事ができる。 $F'-A$ 曲線として見るとCA 単分子膜の崩壊圧 F'_c は C_2 の値にかかわらず一定となり、 $F'_c = 18.0 \text{ dyn/cm}$ となる。 $F'-A$ 曲線でみても、しかし、CA の単分子膜はSHP 濃度 C_2 が大きい程より膨張している事がわかる。

CH と CA の混合単分子膜

混合単分子膜はすべて、SHP濃度 $C_2 = 0.5 \text{ mM}$ の水溶液上で展開した。Fig 3.1-3にCHとCAの組成の異なる混合単分子膜の実験結果を $F'-A$ 曲線として示した。

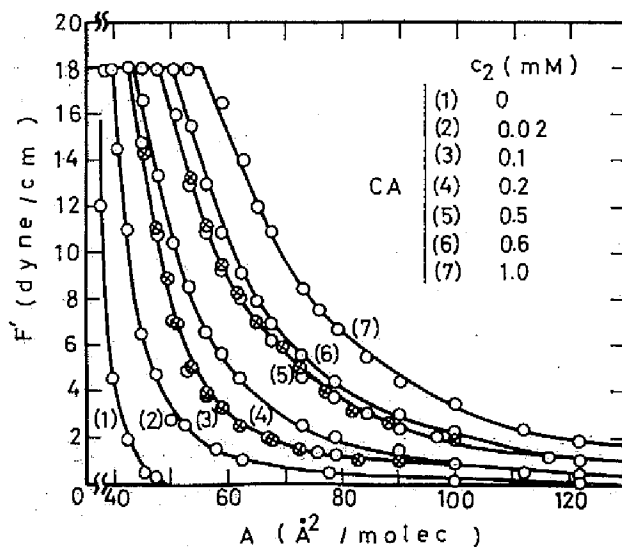


Fig 3.1-2 Relation between the Practical Surface Pressure, F' , and Molecule Area, A of CA.

測定はすべて SAD 法を用いた。この図より以下の事がわかる。CH や CA の単独の単分子膜はただ 1 つの屈折点を示すのみであるが、これ等の混合単分子膜は 2 段の屈折点は共に混合単分子膜の崩壊点である。これより、混合単分子膜は 2 段階崩壊するといえる。低表面圧側の崩壊圧を F'_{cl} 、その分子あたり占有面積を A_{cl} とし、高表面圧側に対してはそれぞれ F'_{ch} 、 A_{ch} とする事にする。さて、Fig 3.1-3 より明らかな様に F'_{cl} は膜の組成によって変化するが、 F'_{ch} は組成によって変化せず一定である。混合単分子膜は圧縮され、表面圧が F'_{ch} にまで至ると、それ以上に圧縮しても表面圧は変化しないで F'_{ch} のままである。さらに、CH : CA = 9 : 1 の混合単分子膜に注目すると、これは混合単であるにもかかわらず崩壊点はただ 1 つであり、しかもその表面圧は他の組成の混合単分子膜の F'_{ch} と等しくなっている事がわかった。

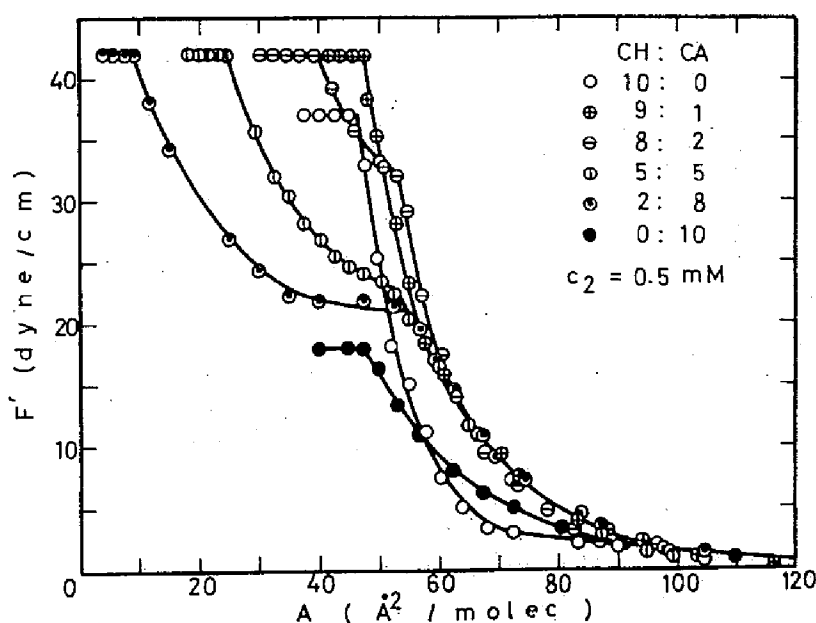


Fig 3.1-3 Variation of $F' - A$ Curves of CH - CA Mixed Monolayers with Composition.

CA と CP の混合単分子膜

CA と CP の混合単分子膜を研究するに先立ち CP 単独の単分子膜を検討した。Fig 3.1-4 には種々の SHP 濃度 C_2 の水溶液表面において展開された CP 単独の単分子膜を検討した。Fig 3.1-4 には種々の SHP 濃度 C_2 の水溶液表面において展開

された CP 単分子膜の $F'-A$ 曲線を示した。SAD法で得られる CP 単分子膜の崩壊圧 F'_c (○印) は c_2 と共に増大していく事がわかる。この点は CH や CA の単分子膜と著しく異なる。しかし、この CP の崩壊圧は安定でなく、過圧縮されるために c_2 に伴い増加するものであって経時変化する。経時変化後は矢印が示す様に F'_c の値は c_2 の値にかかわらず 7.5 dyn/cm まで低下した値にて一定となる。この $F'_c = 7.5 \text{ dyn/cm}$ は $c_2 = 0$ の時の CP 単分子膜の崩壊圧に等しい。

以上の事は SAD法による測定結果に関するものであったが、ICA法による結果は次の様になる。この方法により得られる CP 単分子膜の $F'-A$ 曲線 (⊗印) は経時変化する事なく安定である。

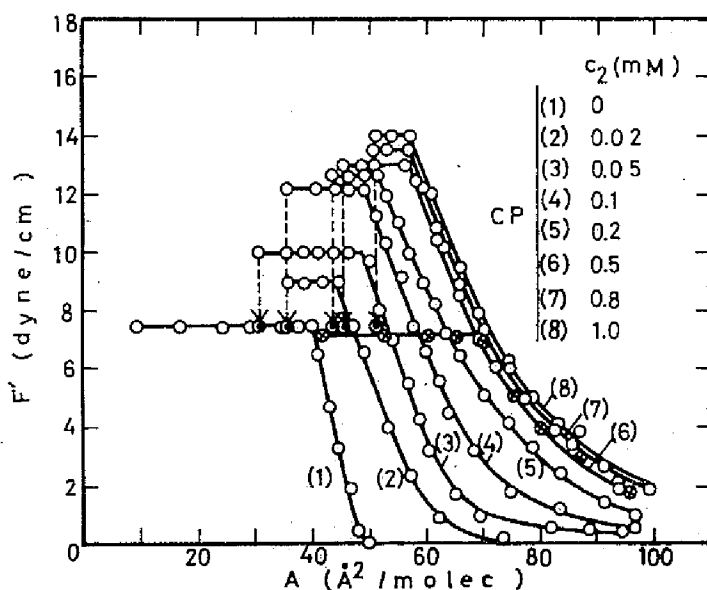


Fig 3.1-4 The $F'-A$ Curves of CP Monolayers at Various c_2 values.

○ : SAD - method , ◎ : its equilibrium values
⊗ : ICA - method.

$F'-A$ 曲線は表面圧の低い領域にて SAD法の測定結果と一致する。又、崩壊圧 $F'_c = 7.2 \text{ dyn/cm}$ であり、SAD法により得られる崩壊圧の平衡値 7.5 dyn/cm とほぼ一致する。Fig 3.1-4 には例として $c_2 = 0.5 \text{ mM}$ において SAD 法と ICA 法を比較した。

SAD法によって得た CA と CP の混合単分子膜の $F'-A$ 曲線を Fig 3.1-5 に示した。 $c_2 = 0.5 \text{ mM}$ である。全体的な特徴は先の CH-CA の混合系と同じである。混合膜は 2 段階崩壊をするが、CA : CP = 8 : 2 においては崩壊点は 1 つになる。 F'_{ch} は膜の組成に関係なく一定であり、 F'_{cl} は組成に依存する。しかしながら、CH - CA 系とは異なり CA - CP 系においては F'_{cl} は経時変化する事がわかった。 Fig 3.1-6 にその 1 例として CA : CP = 2 : 8 の混合単分子膜の $F'-A$ 曲線を示した。○印は SAD法によって得られる測定結果である。 F'_{ch} は安定であり、かつ、同じ濃度の SHP 水溶液上で得られる平衡拡張圧 F'_s と一致する。これは Δ で示した。ここで平衡拡張圧 F'_s について一言する。これは所定の溶液（この場合、 0.5 mM の SHP 水溶液）表面において所定の固体混合物の粉末をまき、混合単分子膜を拡張させ、表面圧の上昇して一定になった値をいう。この時、混合単分子膜と固体相は熱力学的平衡にある。一方、SAD法による F'_{cl} の値は矢印で示す様に経時変化して◎で示される値（ $F' = 10 \text{ dyne/cm}$ ）にて安定となる。 Fig 3.1-6 には、この時間 t （分）による変化も同時に示した。

ICA法による $F'-A$ 曲線の測定結果は⊗で示されている。この方法で得られる $F'-A$ 曲線は安定であり、 F'_{cl} も SAD法で得られる平衡値（◎印）と一致する。 CA - CP の混合系に関しては他の組成においても同様な結果を得た。

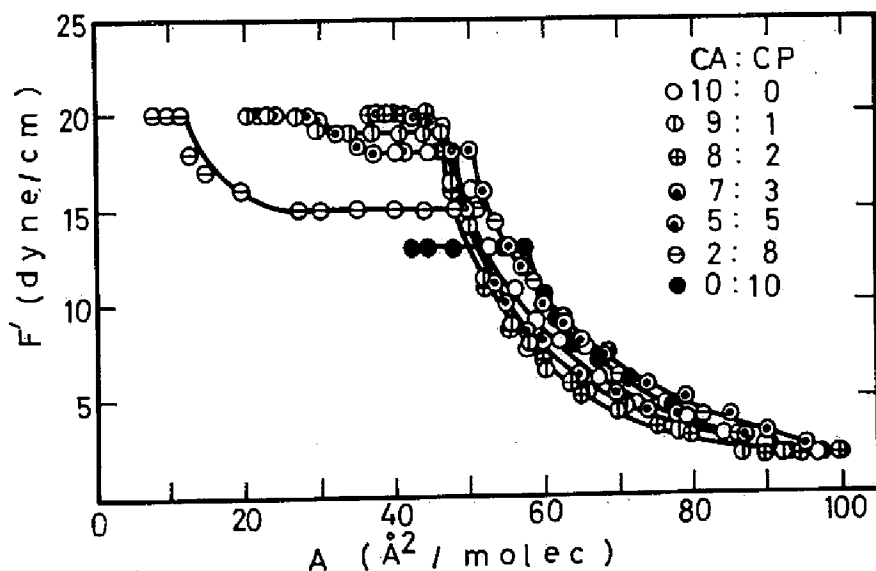


Fig 3.1-5 Variation of $F'-A$ Curves of CA - CP Mixed Monolayers with Composition.

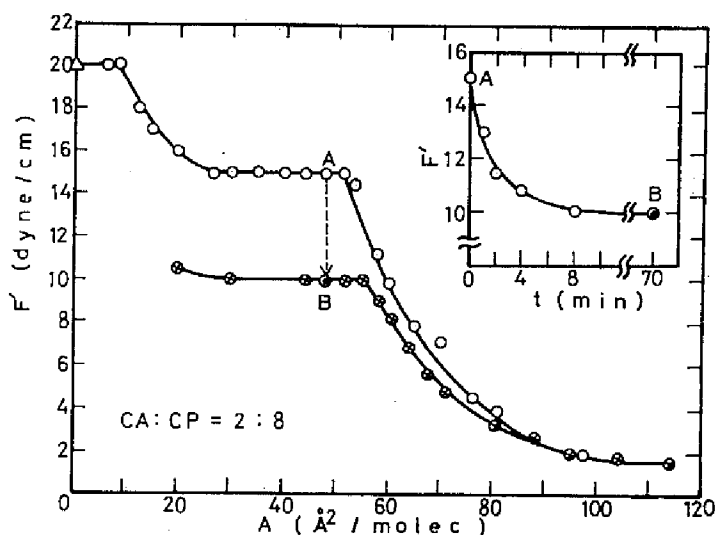


Fig 3.1-6 Comparison of Practical Surface Pressure, F' , Obtained by SAD- and ICA- method and Variation with Time, t , of Mixed Monolayer at the Mole Ratio of CA ; CP = 2 : 8

○ : SAD - method, ⊗ : its equilibrium Value,
 ⊗ : ICA - method, △ : the equilibrium surface pressure, F'_s .

CH と CP の混合単分子膜

SHP濃度, $C_2 = 0.5 \text{ mM}$ の水溶液上における CP と CH の混合単分子膜の $F' - A$ 曲線の測定結果を Fig 3.1-7 に示した。CH の単独の単分子膜の $F' - A$ 曲線は SAD 法 (○印) で測定しても, ICA 法で (⊗印) でおこなっても同じ結果が得られる。しかし, CP - CH の混合膜は先の CA - CP 系同様, 過圧縮されやすいとされるので, ICA 法を用いて測定した。測定曲線のうちで破線で示されている部分は実際の測定値ではないが, 後述す様に F'_{ch} と A_{ch} の理論的な値に基づいて描いたものである。測定結果より明らかな様に CP - CH の混合単分子膜も CH - CA や CA - CP 系と同様に 2 段階崩壊をする。

考 察

崩壊圧と平衡拡張圧

1 成分よりなる不溶性単分子膜が熱力学的平衡を保ちながら崩壊し, 3 次元の

相を形成する時、その崩壊圧 F_c はその成分の平衡拡張圧 F_s と一致する。 F_c と F_s が一致しない例としては、(1)不溶性成分の疎水基が大きい時、分子は水面に配向すると疎水基間に強い凝集力が働き、この為に単分子膜は過圧縮される。この場合、 $F_c > F_s$ となる。(2)としては不溶性単分子膜が多成分より形成されている場合である。この時、熱力学的平衡が成立せねば勿論であるが、成立しても $F_c = F_s$ とはならない。

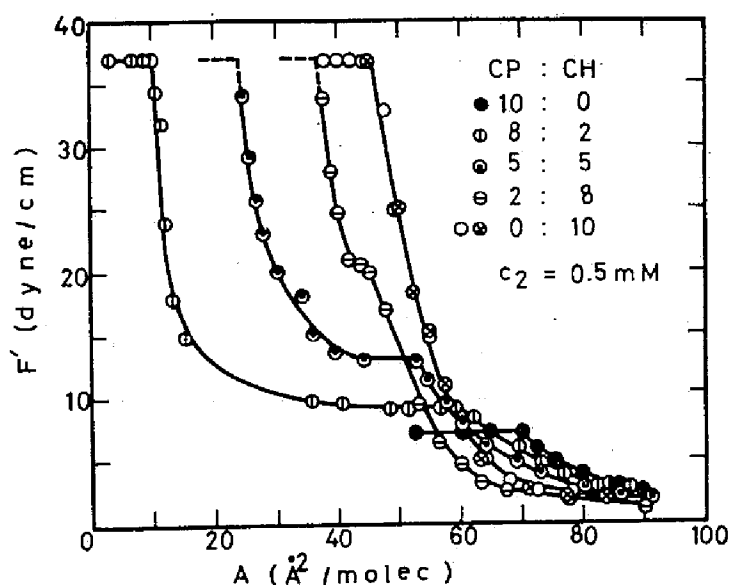


Fig 3.1-7 Variation of $F' - A$ Curves of CP - CH Mixed Monolayers with Composition.

○ : SAD - method, all others, by ICA - method.

1成分より形成される単分子膜として、トリラウリン、トリミリスチン、トリパルミチン、トリステアリンの4種のトリグリセライドを見ると、疎水基の最も小さいトリラウリンでは平衡を伴って膜は崩壊するので、 $F_c = F_s$ となる。しかし、これより疎水基が大きくなっていく後の3つのトリグリセライドの単分子膜は、めいめい過圧縮のために $F_c > F_s$ となる。²⁵⁾

2成分混合単分子膜として、まず、トリラウリンとトリステアリンの場合は膜が過圧縮され、 $F_c > F_s$ となる。トリラウリンとコレステロールの混合単分子膜の崩壊は熱力学的平衡に従い、 $F_c < F_s$ となる。²⁶⁾ トリオレインとトリカプリンの混合系も熱力学的平衡に従い、 $F_c < F_s$ となる。この場合、崩壊点より

さらに単分子膜を圧縮し、分子当り占有面積 $A \rightarrow 0$ とすると、単分子膜の表面圧は F_s に一致する。これ等の結果からトリオレインとトリカブリンは混合単分子膜中でも3次元の崩壊相（液体）でも成分同志はよく混合し合う事が明らかとなる。²⁷⁾

さて、崩壊相が固体の場合、成分同志は固相では混合せず、単分子膜中でのみ混合するので通常の共融点を有する3次元混合物の固体-液体平衡を表わすのと類似な相図が得られる事が期待される。本章の研究はこのような点に焦点を置いたものである。

2. 段階の崩壊

Fig 3.1-3, Fig 3.1-5, Fig 3.1-7 の実験結果より CH - CA, CH - CP, CP - CH の混合単分子膜は、いずれも2段階の崩壊をすることがわかる。Fig 3.1-8 に崩壊圧 F'_c の組成に対する関係を示した。水を成分1, SHPを成分2, 不溶性成分を3, 4とし、添字1, 2, 3および, 4で示す。

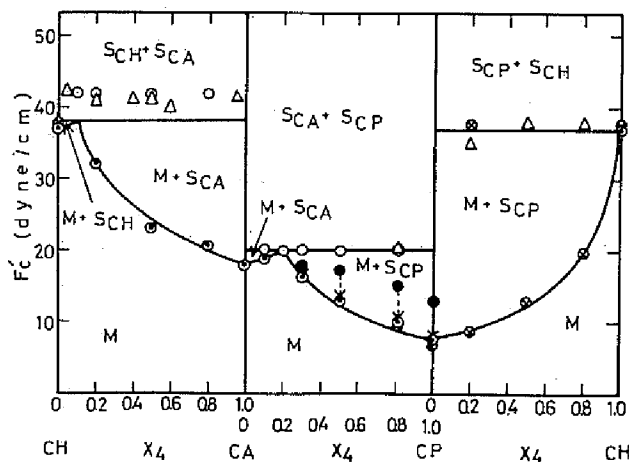


Fig 3.1-8 Relation between the Collapse Pressure, F'_c and Mole Fraction X_4 , for CH - CA, CA - CP, and CP - CH Systems.

Solid lines are theoretical, by Eq 3.1-16.

F'_s : Δ

F'_{ch} : $\begin{cases} \bigcirc & \text{SAD - method} \\ \otimes & \text{ICA - method} \end{cases}$

F'_{cl} : $\begin{cases} \odot & \text{SAD - method} \\ \bullet & \text{SAD - method; not equilibrium Value.} \\ \otimes & \text{ICA - method} \end{cases}$

不溶性成分 4 の組成 X_4 を次の様に定義する。

$$X_4 = \frac{n_4}{n_3 + n_4} \quad 3.1-4$$

ここで n_3 , n_4 は成分 3, 4 のモル数である。混合単分膜においても又, F にかわって F' を用いる事により, C_2 の増大による $F-A$ 曲線の高表面圧側への移動傾向を取り去る事が出来た。問題になっていると同濃度の SHP 水溶液 ($C_2 = 0.5 \text{ mM}$) 上で測定される平衡拡張圧 (Δ 印) はいずれの混合系においてもそれぞれ組織によらず一定で, かつ, それぞれの混合系の高圧崩壊圧 F'_{ch} と一致している。CP-CH 系では F'_{ch} と CH の単独の単分子膜の崩壊圧 (36.9 dyn/cm) は一致している。 F'_{ch} は X_4 により変化しないが, 低圧崩壊圧 F'_{cl} はそれぞれの系において X_4 に依存する。(ここで, ● 印以外はすべて平衡値である事に注意) F'_{cl} は X_4 により変化するが, その組成依存性を示す曲線は 3 つの混合系において, それぞれ一点で一致する。又, この点の表面圧は F'_{ch} である。すなわち, この点における組成を持つ混合単分子膜はただ一つの崩壊点を示し, その表面圧は F'_{ch} と一致する。この点は共崩壊点である。CH-CA 系では共崩壊点の組成は CH : CA = 9 : 1 (Fig 3.1-3 も参照), CA-CP 系では CA : CP = 8 : 2 (Fig 3.1-6 も参照) であり, CP-CH 系においては, ほとんど純粋な CH に近い組成になると考えられる。

この様にして Fig 3.1-8 の結果は通常の 3 次元における共融混合物の固体-液体平衡に対する定温下における圧力と組成の関係²⁸⁾と類似なものであり, 定温下における固体-単分子膜平衡に対する表面圧と組成の関係を示している。

この結果を詳しく説明すると次の様になる。混合単分子膜が圧縮されていくと, 低圧崩壊点において共崩壊組成より多く含まれている成分が, まず崩壊し始める。この点の崩壊圧は F'_{cl} である。崩壊により膜より分離した成分は純粋な固相を形成する。この固相と混合単分膜のこの成分は平衡であり, さらに圧縮すると, この平衡を保ちながら崩壊は続き, 表面圧 F' も増大していく。この間に, 膜の組成も変化し, 共崩壊組成 X_c に近づく。 $F' = F'_{ch}$ となった時, 膜の組成 $X = X_c$ となる。この点より, もう一方の成分も又, 崩壊を始め, この成分の純粋な固相を形成する。定温, 定圧, 定濃度 ($C_2 = 0.5 \text{ mM}$) の条件下で混合単分子膜と互に混ざり合わない 2 つの固相が存在するため, この系の自由度は 0 となる。このために,

さらに圧縮しても（ A を減少しても） $F' = F'_{ch}$ のままであり表面圧は変化しない。又、この2段目の高圧崩壊圧は混合単分子膜の初期の組成にも関係なく一定となる。²⁸⁾²⁹⁾

さて、Fig 3.1-8 は相図であって、 M , $M + S$, $S_3 + S_4$ で示される領域は、それぞれ、混合分子膜、混合単分子膜と1つの固相、2つの固相が存在する。CP-CH系においては F'_{ch} や F'_s がCHの固有の崩壊圧と一致したのは、CPの固有の崩壊圧（7.5 dyn/cm）がCHのそれ（36.9 dyn/cm）に比較してかなり小さいからである。すなわちCPはCHよりもずっと崩壊しやすく共崩壊組成はほとんどCHの純粋な膜に近い。又、この為に領域 $M + S_{CH}$ はCP-CH系においてはずっと小さくなる。

崩壊圧と組成について

ここで研究されている混合単分子膜は3成分からなる。すなわち、溶液中より単分子膜中へ侵入（Penetration）した成分2（SHP）と不溶性成分である成分3と成分4である。

これ等の単分子膜中での化学ポテンシャルを μ_j^m とすると、

$$d\mu_j^m = kT d \ln \xi_j + \omega_j dF \quad (j = 2, 3 \text{ or } 4.) \quad 3.1-5$$

となる。²⁹⁾ ここで ξ_j は単分子膜中での成分 j のモル分率であって、

$$\xi_j = \frac{n_j}{n_2 + n_3 + n_4} \quad 3.1-6$$

となる。SHPの濃度が一定の時、 F_{SHP} も一定であるので、式3.1-5は、

$$d\mu_j^m = kT d \ln \xi_j + \omega_j dF' \quad 3.1-5a$$

ともかける。 ξ_j は式3.1-4で定義される X_j とは異なる。 ω_j は j 成分の偏分子面積であり、不溶性成分の（平均）分子当り占有面積 A と次式で結びつけられる。

$$A = \nu_2 \omega_2 + x_3 \omega_3 + x_4 \omega_4 \quad 3.1-7$$

ν_2 は不溶拙成分 1 モルにつき膜中に存在する SHP のモル数である。

$$\nu_2 = \frac{n_2}{n_3 + n_4} \quad 3.1-8$$

実験的に用いられるモル分率は ξ_j ではなく、 X_i である。次の関係、

$$d \ln \xi_i = d \ln X_i - [\xi_i / (1 - \xi_i)] d \ln \xi_i \quad 3.1-9$$

($i=3 \text{ or } 4$)

を用いれば、 $c_2 = 0.5 \text{ mM}$ で一定であるので $d\mu_2^m = 0$ となり、式 3.1-5a は次の様になる。

$$d\mu_i^m = kT d \ln X_i + A_{oi} dF' \quad 3.1-10$$

($i=3 \text{ or } 4$)

ここで、

$$A_{oi} = \omega_i + \nu_2 \omega_2 \quad 3.1-11$$

となる。 A_{oi} なる量は又、SHP 水溶液上の不溶性成分による混合単分子膜の i 成分の偏分子面積である。(平均)分子当り占有面積 A との間には、

$$A = X_3 A_{o3} + X_4 A_{o4} \quad 3.1-12$$

なる関係がある。

単分子膜の崩壊により形成される固相は i 成分のみよりなる相であり、その化学ポテンシャル $\mu_i^s = 0$ であるので、

$$d\mu_i^m = d\mu_i^s = 0 \quad 3.1-13$$

となる。式 3.1-10 を参照して積分すれば、 F'_{cl} は次式で得られる。

$$F'_{cl} = F'_{oi} - \frac{kT}{A_{oi}} \ln X_i \quad 3.1-14$$

F'_{oi} は積分定数として導入された値であるが、 i 成分単独の単分子膜の崩壊圧である。実際、上式にて、 $X_i=1$ とすれば $F'_{cl}=F'_{oi}$ となる。 A_{oi} の値は又、 i 成分単独の単分子膜の崩壊点の分子当り占有面積より得る。 F'_{oi} と A_{oi} の実験値は Table 3.1-1 に示した。 F'_{oi} と A_{oi} の実験値を用いて、式 3.1-14 より F'_{cl} を計算し、Fig 3.1-8 に実線で示した。理論と実験の一致は良好である。2つの理論曲線の交点は共崩壊点の理論値であり、実験結果と一致する。Table 3.1-2 に理論的に求められた共崩壊点の組成 X_{e4} と表面圧 F'_e を示した。 F'_e と F'_s や F'_{ch} の一致も良好である。

崩壊点の分子当り占有面積と組成の関係

Table 3.1-1
Experimental Values of the Practical Collapse Pressure, F'_{oi} , and the Collapse Area, A_{oi}
(at $c_2 = 0.5\text{mM}$, $C' = 10\text{ mM}$, 25°C)

Component i	F'_{oi} (dyn/cm)	A_{oi} ($\text{\AA}^2/\text{molec}$)
CH	36.9	4.65
CA	18.0	4.70
CP	7.5	5.50

Table 3.1-2.
Calculated Values of Concollapse Pressure, F'_e , and Concollapse Mole Fraction, X_{e4} .
($c_2 = 0.5\text{mM}$, $c' = 10\text{ mM}$, 25°C)

Component	F'_e (dyn/cm)	X_{e4}
CH - CA	38.2	0.11
CA - CP	20.0	0.20
CP - CH	37.0	0.98

$C_2 = 0.5 \text{ mM}$ における混合単分子膜の崩壊分子当り占有面積 A_c と組成 X_4 の関係を Fig 3.1-9 に示した。高圧崩壊点の分子当り占有面積 A_{ch} は低圧崩壊点のそれ A_{cl} より小さい。 A_{cl} は膜の組成によってあまり変化しないが、前者は X_4 に対し、直線的に変化する事がわかる。 A_{ch} と X_4 の関係は 3 角形を形成し、その頂点は A_{cl} と一致するが、この点は共崩壊点である。この点の分子当り占有面積を A_e とする。

不溶性成分 3, 4 が n_3, n_4 モルから形成されている混合単分子膜が圧縮され、低圧崩壊点に至ると、(もし、 $X_4 > X_{e4}$ ならば) 成分 4 が崩壊により膜より分離される。この結果、単分子膜の存在している表面の面積 S は著しく減少する。この為に、次の様な初期の不溶性成分のモル数 $n_3 + n_4$ で計算される膜の分子当り占有面積 A も又、著しく減少する。

$$A = S / [(n_3 + n_4) N_A]$$

3. 1-15

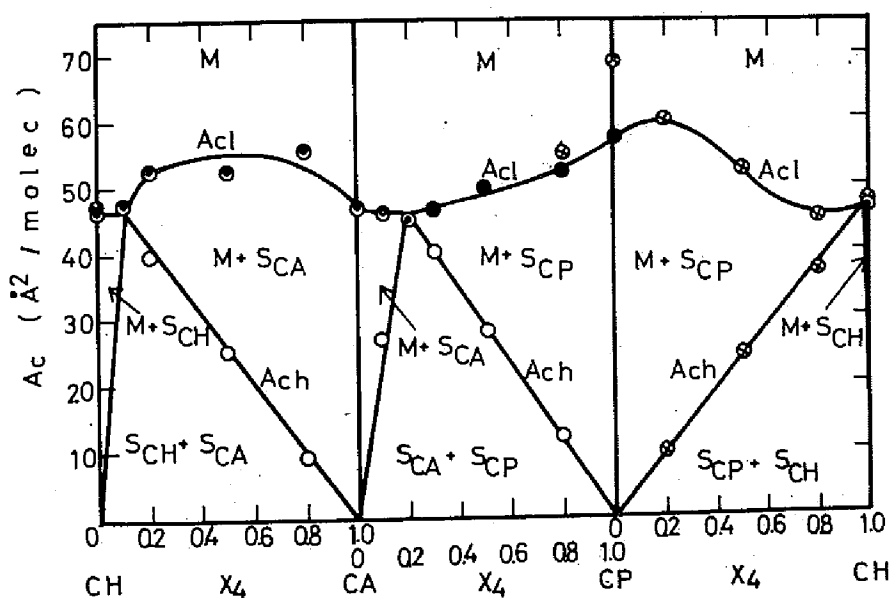


Fig 3.1-9 Relation between Collapse Area, A_c , and the Mole Fraction, X_4 for CH - CA, CA - CP and CP - CH systemes.

単分子の圧縮がさらに続けられ、高圧崩壊点に至ると、膜の組成は X_e 、すなわち、共崩壊組成となる。この間、成分3のモル数 n_3 は何ら変化しないので、表面積 $S = A_e(n_3 / X_{e3}) \times N_A$ となる。これを式 3.1-15 に代入して、

$$A_{ch} = A_e(X_3 / X_{e3}) , \quad (X_4 > X_{e4}) \quad 3.1-16$$

又は、

$$A_{ch} = A_e(X_4 / X_{e4}) , \quad (X_4 < X_{e4}) \quad 3.1-17$$

となる。Fig 3.1-10 に A_{ch} の実験値を (X_i / X_{ei}) に対し示した。この直線関係の傾きより、 $A_e = 4.6.0 \text{ } \overset{02}{\text{Å}}^2 / \text{molec}$ なる値が得られた。この A_e の値と Table 3.1-2 に与えられた X_{ei} の理論値を用いて、Fig 3.1-9 の3 角形を形成する“へん”の直線が描かれた。この直線は A_{ch} の実験値とよく一致する事がわかった。この結果を用いれば、Fig 3.1-7 の CP - CH 系の $F'-A$ 曲線の破線部分も描く事ができた。

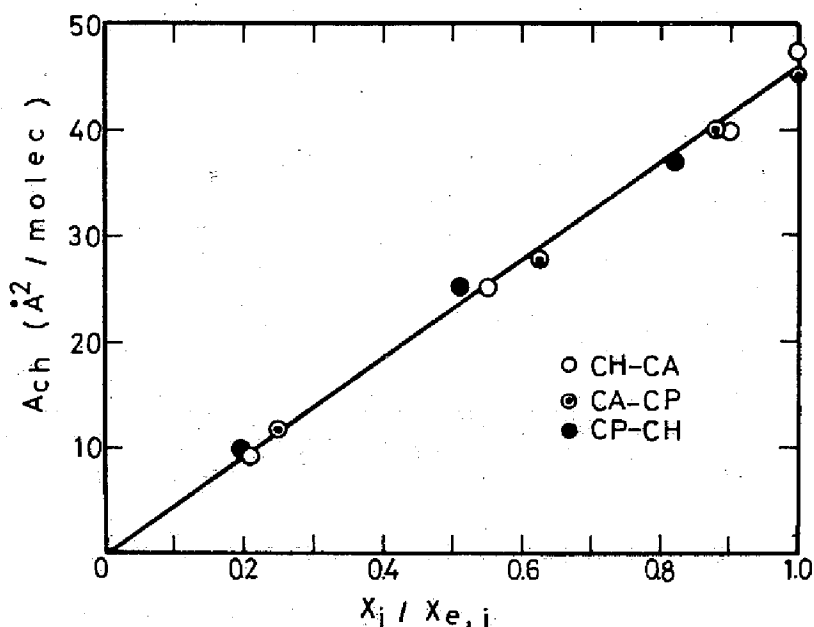


Fig 3.1-10 The Proportionality of A_{ch} to (X_i / X_{ei}) .

○ : CH - CA , ⊙ : CA - CP , ● : CP - CH.

第2章 コレステロールとの混合単分子膜中における モノヘキサデシルリン酸の会合性と混合性

モノヘキサデシルリン酸(HPA)はモノヘキサデシルアルコールとリン酸のモノエステルであり不溶性単分子膜を形成する。この単分子膜は高い表面粘性や³⁰⁾酸解離定数の異常性³¹⁾を示すといわれている。そして、これは単分子膜中でこの分子のリン酸基間に水素結合が形成され、分子間の会合がおこる為と考えられている。

HPA はフォスファチジン酸やフォスファチジルセリンなどの酸性リン脂質のモデル物質であるが、これ等のリン脂質も膜中で特定の条件下において分子同志が会合し他の脂質より相分離する事が知られている。^{32) 33) 34)}

これ等の問題と関連させ、HPAとCHの混合単分子膜について、リン酸基間の水素結合による分子会合と混合性について研究した。特に尿素の水素結合に対する効果と混合性の関係についても研究した。

結 果

塩酸水溶液上におけるHPA,あるいはCHの単分子膜

Fig 3.2-1はpH = 1.5の塩酸水溶液、および、これに CaCl_2 100 mM又は、尿素 4. Mを添加した溶液表面で展開されたHPA 単分子膜の表面圧-面積曲線($F-A$ 曲線)である。 CaCl_2 の添加は $F-A$ 曲線に何ら影響を及ぼさないが、4. Mの尿素は著しくHPA 単分子膜を膨張させる事がわかる。

同様にCH 単分子膜の $F-A$ 曲線をFig 3.2-2に示す。 HCl 水溶液、これに CaCl_2 100 mM添加したもの、さらに、尿素 4. M添加したもののそれぞれの表面で展開された $F-A$ 曲線は互に一致する。すなわち、CH 単分子膜に対しては尿素による膨張効果は見出せない。CHの $F-A$ 曲線はそれぞれ屈折点を示すが、これは崩壊点である。 HCl 水溶液、これに CaCl_2 100 mM添加したものの上でのCH 単分子膜の崩壊圧はいずれも 36.9 dyn/cm であり純水上で得られる値と一致する。4. Mの尿素はこれを 41.0 dyn/cm に変化させる。

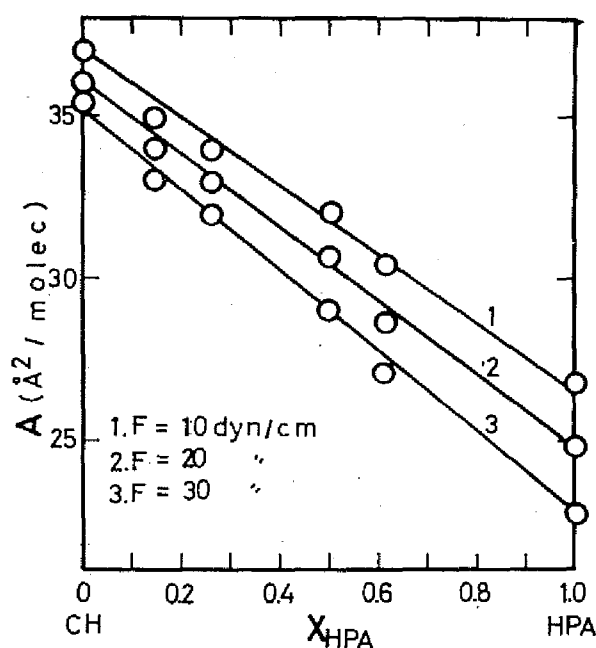


Fig 3.2-4 The Relation between Area per Molecule and Mole Fraction of Mixed Monolayers on Aqueous HCl of pH = 1.5 .

一方、同じHCl水溶液上でHPAとCHの混合物の平衡拡張圧 F_s をも測定した。

Fig 3.2-5に先に求めた崩壊圧 F_c と平衡拡張圧をそれぞれ○印と●印で組成に対し示した。 F_s も又、 F_c と同様に組成によっては変化せず一定となる。しかも、この値は純粋なHPAの平衡拡張圧 $F_s = 4.8.0 \text{ dyn/cm}$ より変化しない。この様にして、崩壊圧 F_s は混合膜においても純粋なCHの単分子膜の値と一致し、平衡拡張圧 F_s は純粋なHPAの値と一致する。

さて、尿素が添加されると混合膜の $F-A$ 曲線は著しく異った結果となる。

Fig 3.2-6 は4.Mの尿素が添加された $\text{pH} = 1.5$ のHCl水溶液上の混合単分子膜の $F-A$ 曲線である。

それぞれの $F-A$ 曲線は2段階の屈折点を持つ事がわかる。表面圧 F が高くなると、膜がもれやすくなり測定が困難になる事があった。この時は膜をすみやかに圧縮し、測定しやすい分子当り占有面積 A まで持っていった。この間は破線で示されている。2つの屈折点はそれぞれ崩壊圧であるが、低圧崩壊圧 F_{c1} は混合膜の組成により変化する。

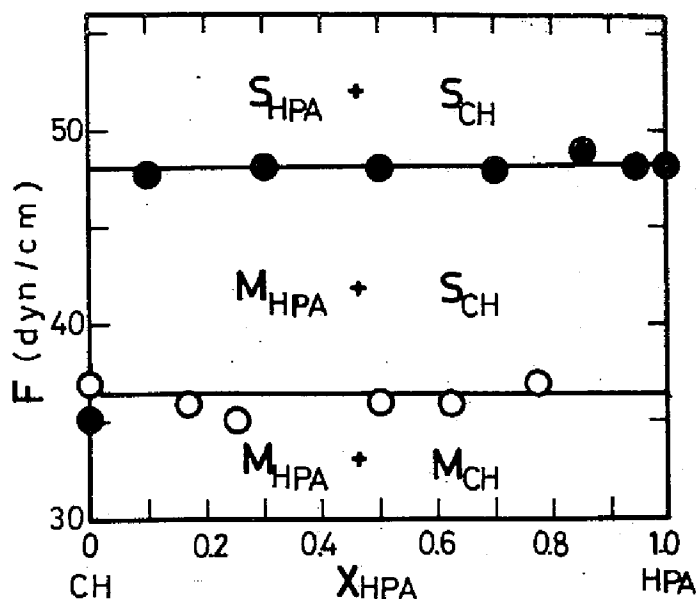


Fig 3.2-5 The Collapse Pressure, F_c or the Spreading Pressure, F_s vs Mole Fraction of HPA on Aqueous HCl of pH = 1.5 .

○ : F_c ● : F_s

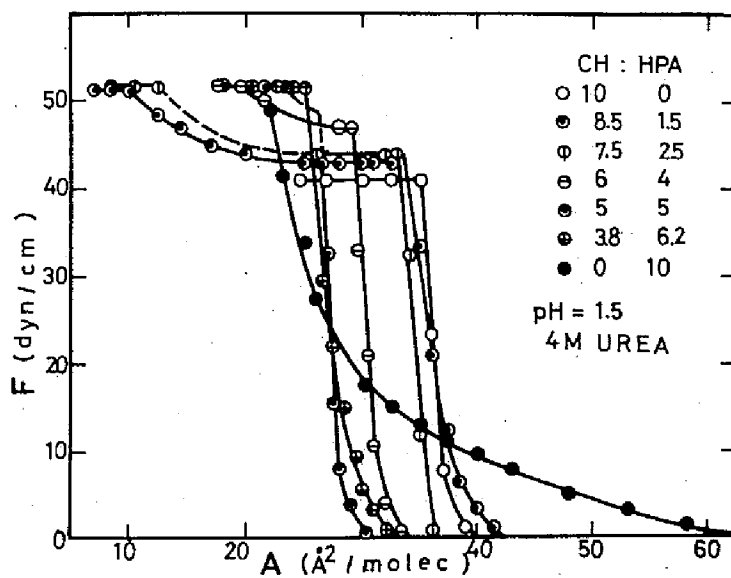


Fig 3.2-6 $F - A$ Curves of Mixed Monolayers on Aqueous Solution of HCl (pH = 1.5) + 4 M Urea.

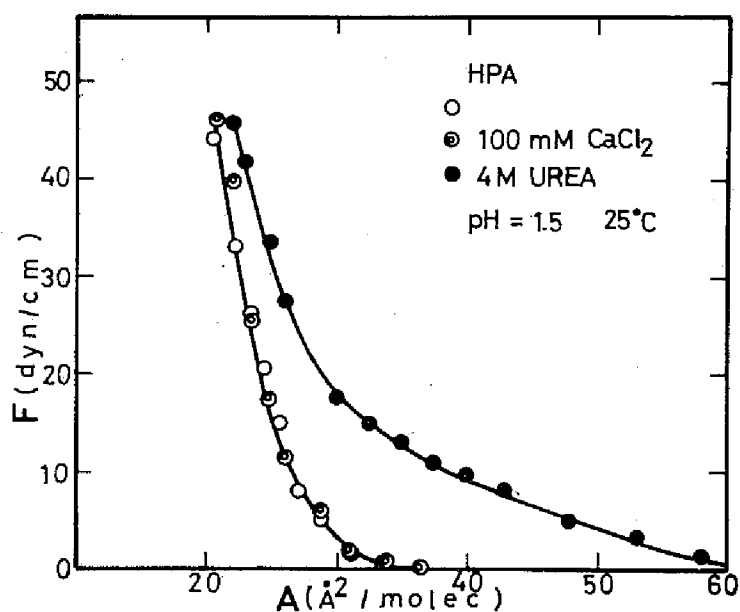


Fig 3.2-1 F - A Curves of HPA Monolayers 25° C .

○ : pH = 1.5 (HCl)

● : pH = 1.5 (HCl) + 100 mM CaCl_2

● : pH = 1.5 (HCl) + 4. M urea

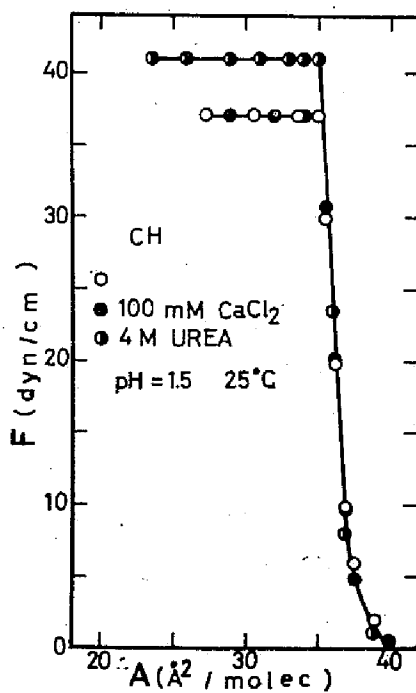


Fig 3.2-2. F - A Curves of CH Monolayers at 25° C .

塩酸水溶液表面における HPA と CH の混合単分子膜

Fig 3.2-3 は $\text{pH} = 1.5$ の HCl 水溶液上で展開された HPA と CH の混合単分子膜の $F-A$ 曲線である。混合単分子膜は組成によらず 36 dyn/cm 付近で屈折点、すなわち、崩壊点を示す。

混合単分子膜の崩壊圧 F_c がその組成によらずほぼ一定であるという結果は、前章にて検討した SHP 水溶液上のコレステロールとそのエステルとの混合単分子膜、さらには、トリグリセライド類の混合単分子膜の結果²⁶⁾²⁷⁾ 異なり興味がある。

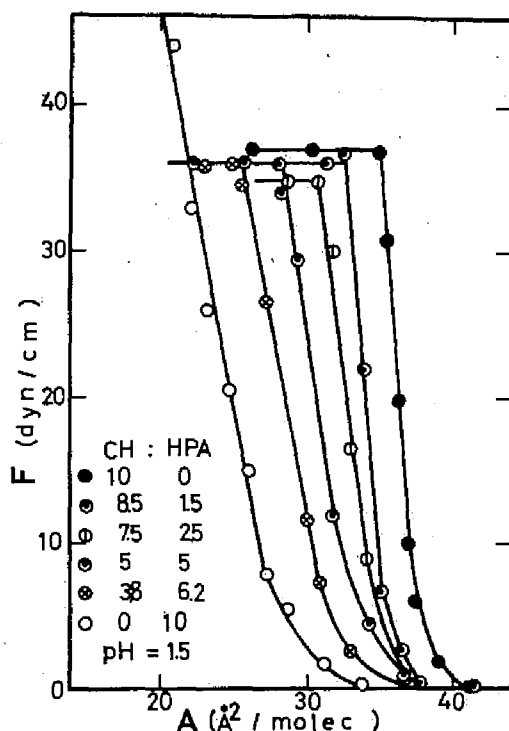


Fig 3.2-3 $F-A$ Curves of Mixed Monolayers of CH and HPA on Aqueous HCl of $\text{pH} = 1.5$

Fig 3.2-4. には、これ等の混合単分子膜の表面圧一定下における分子当り占有面積 A と膜の組成 (HPA のモル分率 X_{HPA}) の関係を示した。一定表面圧 $F = 1.0, 2.0, 3.0 \text{ dyn/cm}$ のいずれにおいても、 HCl 水溶液 ($\text{pH} = 1.5$) 上の混合単分子膜の分子当り占有面積は良好な加性成を示す。

高圧崩壊圧 F_{ch} は組成によらず一定で 5.15 dyn/cm となる。この結果は尿素が添加されていない場合とは著しく異なっている。混合膜の中でも $\text{HPA}:\text{CH} = 6.2:3.8$ の組成においては、崩壊点はただ1つであり、その表面圧は 5.15 dyn/cm であり、他の組成の場合の F_{ch} の値と一致する。

$\text{HPA}:\text{CH} = 8:2$ の混合単分子膜は、これを圧縮して A を変化させていくと (SAD 法) 膜が過圧縮になったり、漏れたりして屈折点を得る事が出来ない。そこで、一定表面積に膜形成成分を展開溶媒で滴下していき、 A を変化させ $F-A$ 曲線を測定 (ICA 法) した。Fig 3.2-7 に SAD 法による測定結果 (○印) と ICA 法による測定結果 (⊗印) を同時に示した。両方による測定値の一致は良好である。高圧屈折点は ICA 法でも得られなかった。しかし、この点の表面圧の値は F_{ch} に等しく、 5.15 dyn/cm となるはずである。この時の分子当たり占有面積、 A_{ch} も又、計算出来るので推定して得られる部分を破線で示した。

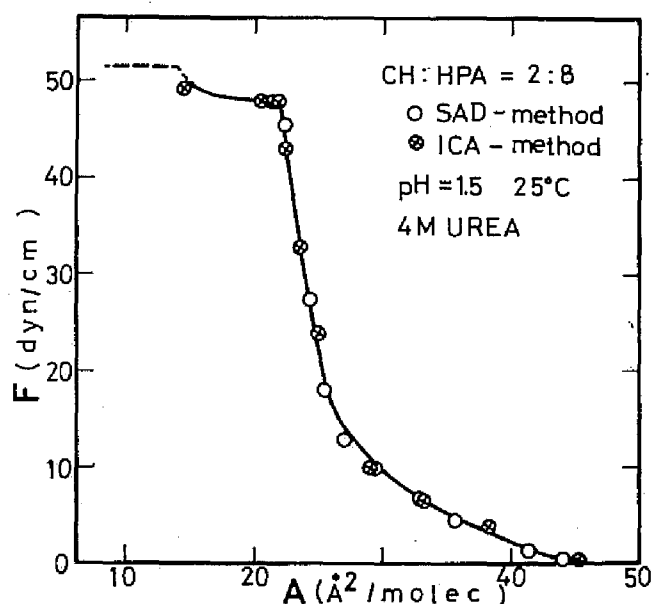


Fig 3.2-7 $F-A$ Curves of Mixed Monolayers on Aqueous Solution of HCl ($\text{pH} = 1.5$) + 4. M Urea.

$\text{CH}:\text{HPA} = 2:8$

○ : SAD method , ⊗ : ICA method

この様にして得られる高圧崩壊圧 F_{ch} と低圧崩壊圧 F_{cl} を組成に対し示したのが Fig 3.2-8 である。Fig 3.2-8 には 4. M の尿素の添加された HCl 水溶液上で

のHPAとCHの混合物の平衡拡張圧の測定値 F_s も又同時に組成に対し示した。 F_{ch} , F_{cl} は○印で、 F_s は●印で示した。混合物の F_s は組成によらず一定で 51.5 dyn/cm となり、高圧崩壊圧 F_{ch} の値と一致した。又、HPA自身の平衡拡張圧はこの溶液上では 45 dyn/cm であった。この様な結果は前章にて見出されたものと類似である。

Fig 3.2-9に表面圧、 $F = 10, 2.0, 3.0 \text{ dyn/cm}$ 、さらに $F = F_{cl}$, $F = F_{ch}$ における混合単分子膜の分子当り占有面積 A をHPAのモル分率 X_{HPA} に対して示した。加成性は成立せず、Fig 3.2-4の尿素の添加されていない場合と著しくことなっている。

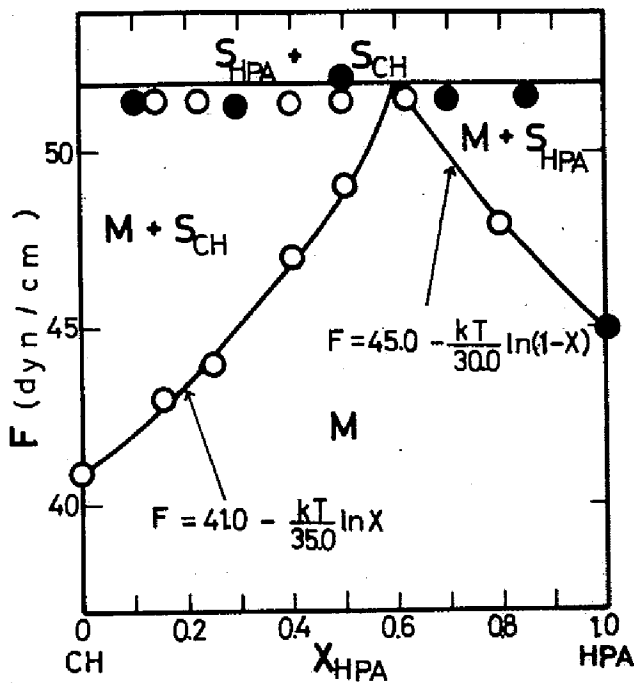


Fig 3.2-8 The Collapse Pressure, F_c or the Spreading Pressure, F_s vs Mole Fraction on Aqueous HCl (pH = 1.5) + 4. M Urea.

○ : F_c ● : F_s

考 察

水素結合と分子の会合

モノアルキルリン酸は単分子膜中で、そのリン酸基間に水素結合を形成し分子

同士の会合がおこり、この結果、種々の異常性を示すと考えられている。³⁰⁾³¹⁾ 本論の実験は $\text{pH} = 1.5$ の水溶液上のものであり、HPA は単分子膜中で完全に酸型になっていると考えられる。Fig 3.2-1 に示される様に 4 M の尿素有添加が HPA の単分子膜を著しく膨張させたのは、これがリン酸基間の水素結合を切断し、会合性を弱めた為と考えられる。Fig 3.2-1 において示される様に 4 M の尿素は CH 単分子膜に対し、何ら膨張効果を有しないが、これは CH 単分子膜においては、分子間の水素結合が強く働いていないからであろう。

単分子膜中における分子会合と混合性

HPA の単分子膜は HCl 水溶液上において分子間水素結合のため分子会合が生じていると考えられる。この点は又、混合単分子膜にも影響する事が Fig 3.2-3 ~ Fig 3.2-5 よりわかる。結論を先に述べるならば、混合単分子膜中においては HPA 分子同士が会合し、CH 分子と混合する事なく、めいめいが “patch” を形成するという事になる。

単分子膜と固相（崩壊相）の熱力学的平衡の理論によれば、固相中で互に混合しあわない 2 成分からなる混合単分子膜の崩壊圧 F_{ci} はその組成に依存し、

$$F_{ci} = F_{ci} - \frac{kT}{A_i} \ln X_i \quad 3.2-1$$

なる式で与えられる。これは前章の式 3.1-16 と同様なものである。 F_{ci} は i 成分のみからなる単分子膜の崩壊圧である。 A_i は成分 i の偏分子面積であり、 X_i は i 成分のモル分率である。

成分同志が単分子膜中で混ざり合わず、それぞれが patch を形成している時、その i 成分の patch においては $X_i = 1$ である。この為に単分子膜のはかりこみの組成（初期の組成）によらず、もう一方の成分よりも低い固有の崩壊圧 F_{ci} を有する成分 i のみから形成されている patch が崩壊する。この patch が崩壊を続ける間は表面圧 $F = F_{ci}$ で変化しない。 i 成分の patch が完全に崩壊し単分子膜中になくなれば、 F は又、増大していきより高い固有の崩壊圧を有する成分 j が崩壊を始める。この後、又、表面圧は一定となり $F = F_{cj}$ となる。

本章の実験においては、低い崩壊圧を有する CH の崩壊点を得る事が出来たが、その後の単分子膜の圧縮において、膜は漏れたり、過圧縮されたりした。このた

めに高い崩壊圧を有するHPAの崩壊点を得る事が出来なかった。

さて、平衡拡張圧 F_s は混合単分子膜中においても固相中においても成分同志が混合しあわない時混合物の組成によらずより高い固有の平衡拡張圧 F_s を有する成分のそれに一致する。実際、実験結果より明らかな様に (Fig 3.2-5) F_s は組成によらず一定であり、かつ、HPAの固有の平衡拡張圧 $F_s = 4.8.0 \text{ dyne/cm}$ に一致する。なお F_s は又HPAの固有の崩壊圧 F_c に等しい事はいうまでもない。

単分子膜がその2成分それぞれのpatchから形成されている事実は分子当たり占有面積 A に関しての加成性 (Fig 3.2-4) の成立をよく説明する。

Fig 3.2-5 は一種の相図である。 $M_{HPA} + M_{CH}$ で示される領域はHPAとCHのpatchが単分子膜中に共存する。 M_{HPA} と S_{CH} はHPA単分子膜と崩壊により形成されたCHの固相とHPAの固有が共存する領域である。

尿素による水素結合の切断と混合性

尿素は蛋白質水溶液中において、その分子内水素結合を切断し、高次構造を変化させると考えられている。^{35) 36)} 尿素は又、HPAの単分子膜に著しい作用を有する事はFig 3.2-1より明らかである。これは、前述したように尿素によるリン酸基間の水素結合の切断によるものと考えられる。これはCHとの混合膜中におけるHPAにも効果を有する。すなわち、Fig 3.2-8より明らかな様に混合膜は2段階の崩壊をするが、低圧崩壊圧 F_{cl} は膜の組成に依存する。これは尿素無添加の場合と著しく異なる。後にも詳しく述べるが、この場合は前章のコレステロールとそのエステル混合単分子膜の場合と同様に単分子膜中で2つの成分、CHとHPAがよく混ざっている事が結論される。 F_{cl} においてHPA又はCHの一方(共崩壊組成より多く含まれる成分)が崩壊し、これにより形成された固相と単分子膜が平衡を保持しながら圧縮される。 F_{cl} に至ると、他方の成分も崩壊を始める。この時CHとHPAの2つの固相と混合単分子膜が、定温定圧下にて平衡であるために系の自由度は0となる。この為にさらに圧縮しても表面圧は変化せず、 $F = F_{cl}$ のままである。又、この F_{cl} の値は膜の初期の組成によらず一定であり、さらに混合物の平衡拡張圧 F_s とも等しい。

低圧崩壊圧 F_{cl} の組成依存性は次の様に説明される。成分 i の固相と混合単分子膜中の i 成分の平衡は、前章同様に考えてもよいが前章の式 3.1-13 のかわりに次の様におけて、

$$\mu_i^s = \mu_i^m = \mu_i^{m0} + kT \ln X_i + A_i F \quad 3.2-2$$

ここで、 μ_i^s 、 μ_i^m は成分*i*の固相，単分子膜中における化学ポテンシャルであり μ_i^{m0} は単分子膜中の*i*成分の標準化学ポテンシャルである。²⁹⁾ A_i は成分*i*の偏分子面積， X_i は単分子膜中の*i*成分のモル分率である。さて、 $X_i = 1$ の時，式3.2-2は，

$$\mu_i^s = \mu_i^m = \mu_i^{m0} + A_i F \quad 3.2-3$$

となる。式3.2-2，式3.2-3より一定値である μ_i^s ， μ_i^{m0} を消去すれば，低圧崩壊圧 F_{cl} は，

$$F_{cl} = F_{ci} - \frac{kT}{A_i} \ln X_i \quad 3.2-1$$

である。他の*j*成分に対し，

$$F_{cl} = F_{cj} - \frac{kT}{A_j} \ln (1 - X_i) \quad 3.2-4$$

となる。*i*としてCH，*j*としてHPAをとり， $F_{cCH} = 41.0 \text{ dyn/cm}$ ， $A_{ch} = 35 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ ， $F_{cHPA} = 45.0 \text{ dyn/cm}$ ， $A_{HPA} = 30 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ を与えて計算した結果をFig 3.2-8にて実線で示した。式3.2-1と式3.2-4の交点は共崩壊点であり，この点にて高低2つの崩壊点是一致的。理論と実験の一致は良好である。

Fig 3.2-8は相図でもある。通常の3次元の共融混合物の定温下における固相-液相平衡に対する組成と圧力の関係に類似なものである。 M ， $M + S_{CH}$ ， $M + S_{HPA}$ ， $S_{CH} + S_{HPA}$ で示される領域は，単分子膜，単分子膜とCHの固相，単分子膜とHPAの固相，CHとHPAの2つの固相がそれぞれ存在する。式3.2-1と式3.2-4の交点は共崩壊点であり，Fig 3.2-8に示す様に $X_{HPA} = 0.6$ の理論値を与える。実験も又，これとよく一致する。

HPAとCHの混合物の平衡拡張圧 F_s は大過剰のHPA，およびCHの固相が

混合単分子膜と共存する時の表面圧であるので、当然、高圧崩壊圧 F_{ch} と一致する。

Fig 3.2-9 には尿素添加された HCl 水溶液上の単分子膜の分子当り占有面積 A と組成の関係を示す。尿素が添加されていない Fig 3.2-4 の結果と異なり、加成性からはずれている。これは単分子膜中における HPA と CH の相互作用の結果と考えられる。 $F = F_{ch}$ における A と X の関係は理想的には三角形になるべきであるが、実験結果はこれより少しはずれている。理想的な場合には、高圧崩壊点の分子当り占有面積を A_{ch} とすれば、

$$A_{ch} = A_e (X_i / X_{ei}) \quad (X_i < X_{ei}) \quad 3.2-5$$

又は、

$$A_{ch} = A_e (X_j / X_{ej}) \quad (X_i > X_{ei}) \quad 3.2-6$$

となる。 A_e , X_{ei} , X_{ej} は共崩壊点における分子当り占有面積、および、膜の組成である。

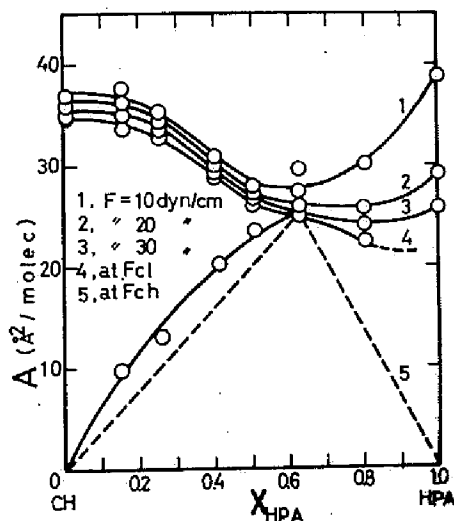


Fig 3.2-9 The Relation of Area per Molecule, A vs Mole Fraction of Mixed Monolayers on Aqueous Solution of HCl ($pH = 1.5$) + 4 M Urea.

$A_e = 25 \text{ \AA}^2/\text{molec}$, $X_{e, HPA} = 0.62$, $X_{e, CH} = 0.38$ の実験値を代入して計算される A_{ch} と組成の関係を Fig 3.2-9 に破線で示した。

この様に HPA と CH の混合単分子膜の崩壊圧の組成依存性より, $pH = 1.5$ の HCl 水溶液上においては膜中で成分同志が混合しあわず, これに 4 M の尿素が添加された溶液上における膜中では成分同志が混合しあう事が結論された。

モノアルキルリン酸と酸性リン脂質

HPA 等のモノアルキルリン酸はフォスファチジン酸やフォスファチジルセリン等の酸性リン脂質と同じく 2 塩基酸である。酸性リン脂質は生体膜中で電荷を形成し, 膜と可溶性蛋白やイオンとの相互作用に関係すると考えられている。³⁷⁾ 又, これはレシチンとの混合多分子膜中にある時, 特定の条件下で後者と分離して patch を形成する事も知られている。³³⁾³⁴⁾³⁵⁾ この様な酸性リン脂質の膜中での分布にはリン酸基間やリン酸基とカルボン酸基の間の水素結合も又, 関与する事が予想される。

第3章 モノヘキサデシルリン酸2ナトリウムのコレステロールおよびそのエステル単分子膜への侵入

生理活性物質の溶液中から不溶性単分子膜中への侵入は薬物の作用、酵素の活性化、脂質性の抗原と抗体の相互作用などの問題と関連して興味がある。多数の研究がこれ等の問題と関連してなされており、³⁸⁾³⁹⁾⁴⁰⁾ 又、界面化学的考察をおこなった研究も少なくはない。⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾しかし、不溶性単分子膜への可溶性成分の侵入量を求めるという最も基礎的な問題を十分に検討した研究は少ない。⁴²⁾⁴³⁾⁴⁶⁾

不溶性単分子膜中へ可溶性成分が浸入すると、これ等の2成分による混合単分子膜が形成される。本章は不溶性成分としてコレステロールCH、そのアセテートCA、およびそのプロピオネートCPを、又、可溶性成分としてはモノヘキサデシルリン酸2ナトリウムSHPを用いて研究した。はじめに不溶性成分と可溶性成分の単分子膜中での混合性を検討し、次に、この系に適用するGibbs吸着式を導入し、これより求められたSHPの浸入量について考察した。

結 果

SHP 水溶液上のCH単分子膜の $F-A$ 曲線と $\tau-C_2$ 曲線

CH単分子膜の $F-A$ 曲線を SHP 濃度 C_2 を変化させて測定した。測定法として SAD 法と ICA 法の両者を用いた。Fig 3.3-1 に $F-A$ 曲線の測定結果を示す。SAD 法と ICA 法による測定値はよく一致している。表面圧 F は純水の表面張力 τ_0 と不溶性単分子膜の展開されている SHP 水溶液の表面張力 τ により、

$$F = \tau_0 - \tau \quad 3.3-1$$

となる事は前章にて述べたとおりである。

Fig 3.3-1 より、CH単分子膜はそれが展開されている SHP 水溶液の濃度 C_2 が増大すると $F-A$ 曲線はより高表面圧側に移り、かつ、膨張する事がわかる。SHP 水溶液の表面張力を基準にした実用表面圧 F' を用いて $F-A$ 曲線を $F'-A$ 曲線に書きかえても、なお、 C_2 が増大すれば単分子膜がより膨張する事もわかった。これはCH単分子膜へのSHPの浸入によるためである。本章はこの点につ

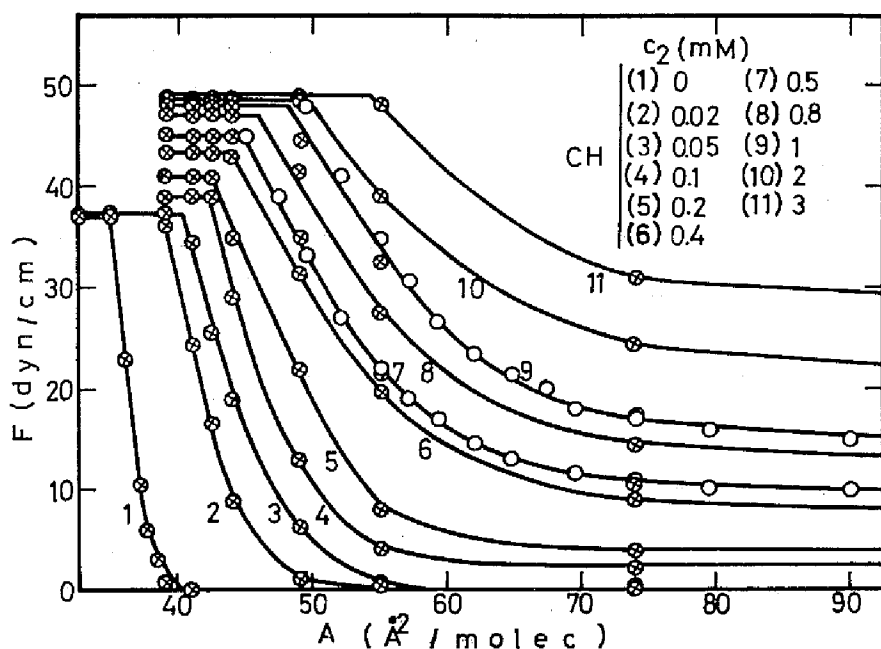


Fig 3.3-1 $F - A$ Curves of CH Monolayers on SHP Solutions.

○ : SAD method, ⊗ : ICA method

いて研究した。CH 単分子膜の $F - A$ 曲線はめいめい屈折点を有するが、これは単分子膜の崩壊点である。これに関しては第 1 章と第 2 章にて検討したとおりである。

Fig 3.3-2 に CH 単分子膜の展開されている SHP 水溶液の表面張力 γ とその濃度 C_2 の関係を示した。それぞれの測定曲線は CH の単分子膜の分子当り占有面積 A を一定に保ち、 γ と C_2 の関係を示したものである。Fig 3.3-2 は Fig 3.3-1 から書きかえられたものである。Fig 3.3-1 において、 A が一定の時の C_2 と F の関係を読み取り、これを式 3.3-1 で C_2 と γ の関係に変化させたものである。さて、 A が一定の条件の時、 C_2 が増大すると γ は減少する。 C_2 が一定の時、 A が小さくなると γ は小さくなる。破線は崩壊点を示すが、これより低い γ の値は得られない。

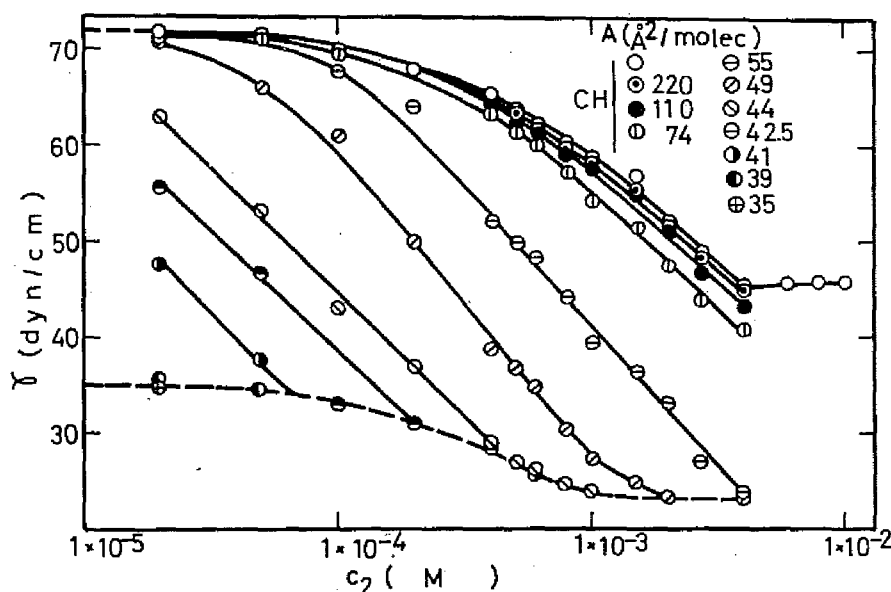


Fig 3.3-2 The relation of Surface Tension, γ , and the Concentration of SHP, c_2 at Various Values of A of CH Monolayer.

CA 単分子膜の $\gamma - C_2$ 曲線

SHP 水溶液上の CA 単分子膜の $F-A$ 曲線, $F'-A$ 曲線は第 1 章の Fig 3.1-1 と Fig 3.1-2 に示したとおりである。この場合も SAD 法と ICA 法による測定結果はよく一致した。そして, SHP 濃度 C_2 が増大すると単分子膜が膨張する事が示された。

Fig 3.3-3 には上述の測定結果を書きなおして, CA 単分子膜の展開されている SHP 水溶液の表面張力 γ を SHP の濃度 C_2 に対し示した。それぞれの曲線は単分子膜における CA の分子あたり占有面積, A を一定に保って得られる $\gamma - C_2$ の関係である。

CP 単分子膜の $\gamma - C_2$ 曲線

SHP 水溶液上の CP 単分子膜の $F'-A$ 曲線は第 1 章の Fig 3.1-4 に示した。この膜は SAD 法で過圧縮される。ICA 法は経時変化を持たない安定な $F'-A$ 曲線を与える。過圧縮される部分の測定値を除けば, SAD 法と ICA 法はよく一致する。

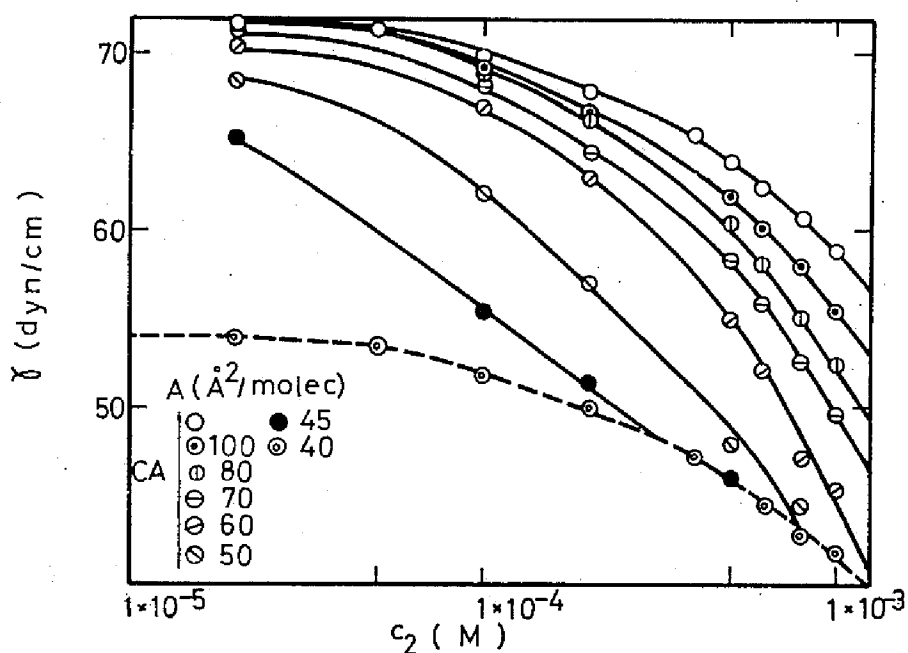


Fig 3.3-3 The Relation of Surface Tension, γ , and the Concentration of SHP, c_2 , at Various Values of A of CA Monolayer.

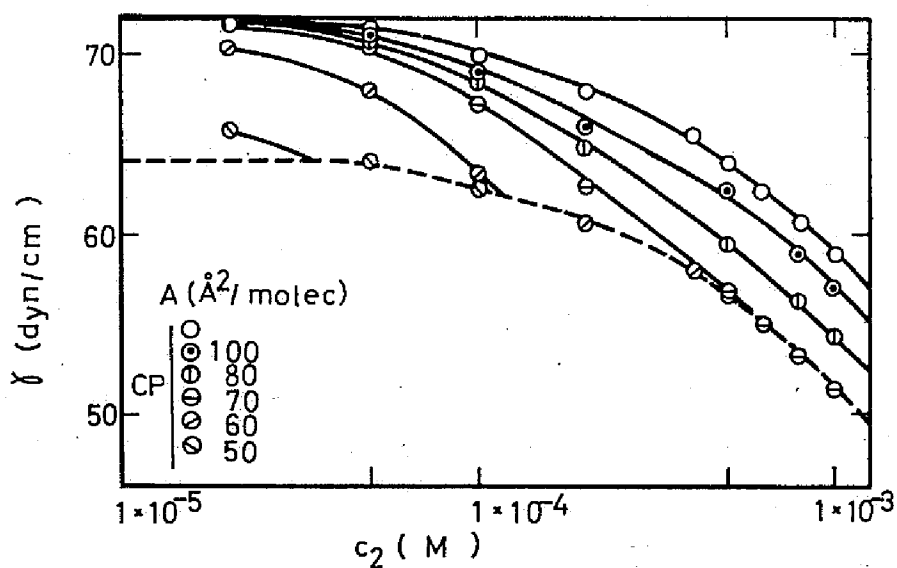


Fig 3.3-4 The Relation of Surface Tension, γ , and the Concentration of SHP, c_2 , at Various Values of A of CP Monolayer.

Fig 3.3-4 は CP 単分子膜の展開されている SHP 水溶液の表面張力 γ とその濃度 c_2 の関係を示したものである。これは SAD 法と ICA 法を合わせて得られる CP 単分子膜の $F'-A$ 曲線の平衡値 (Fig 3.1-4 参照) をかきかえたものである。破線は CH, CA の場合同様に崩壊点を示す。この点にては $F' = 7.5 \text{ dyn/cm}$ である。全体的な特徴は CH や CA の場合とよく似ている。

しかし、これ等の $\gamma - c_2$ 曲線には注目すべき差異も又、見出される。Fig 3.3-5 には $A = 50 \text{ \AA}^2/\text{molecs}$ における CH, CA, CP の $\gamma - c_2$ 曲線を比較した。 c_2 が低い領域では表面張力 γ は CH, CA, CP の順に低下していく。一方、 c_2 が大きい領域では γ は同じ順に高くなる。この様な傾向は他の A の値にても見出せる。これは又、CH, CA, CP 単分子膜への SHP の侵入の仕方と関係すると考えられる。

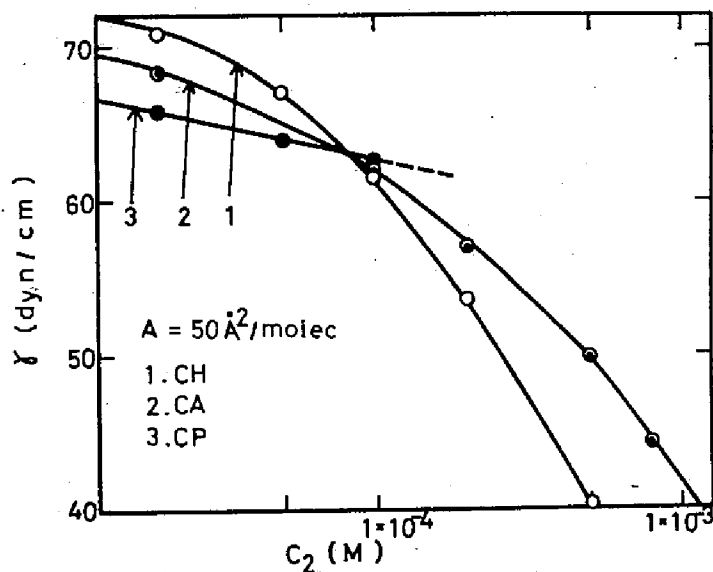


Fig 3.3-5 The relation of Surface Tension, γ , and the Concentration of SHP, c_2 , at $A = 50 \text{ \AA}^2/\text{molec}$.

Insoluble Component ; 1. CH, 2. CA, 3. CP.

考 察

不溶性成分と可溶性成分から形成される混合単分子膜

不溶性単分子膜へ可溶性成分が浸入すると、両者によって混合単分子膜が形成

される。この時、2つの成分の混合性により混合単分子膜の $F-A$ 曲線は大きく変化する。混合性に関し、3つの場合が考えられるので、以下にそれぞれの場合について述べる。

a) もし、2成分が単分子膜中で完全に混合し合う場合、その溶液表面における混合単分子膜の $F-A$ 曲線はFig 3.3-6 のaの様になる。b) もし、2成分が部分的にしか混合しない時、 $F-A$ 曲線はbの様になる。プラトーの領域では組成の異なる2つの単分子膜が存在する。定温、定圧、 c_2 が一定の条件下で2つの単分子膜が存在するので系の自由度は0となり、表面圧 F は一定となる。圧縮を続けると、2つの単分子膜のうち、可溶性成分をより多く含む方が減少していき、終には消える。この後、 F は再び増大する。c) もし、2つの成分が完全に混合しないならば、 $F-A$ 曲線はcの様になる。点Pまでは単分子膜が圧縮されても表面圧は下地の溶液のもつ値（本論の場合は F_{SHP} ）から変化しない。点Pより先は $F-A$ 曲線は純水上の不溶性単分子膜自身のと一致してくる。なおq点は単分子膜の崩壊点である。

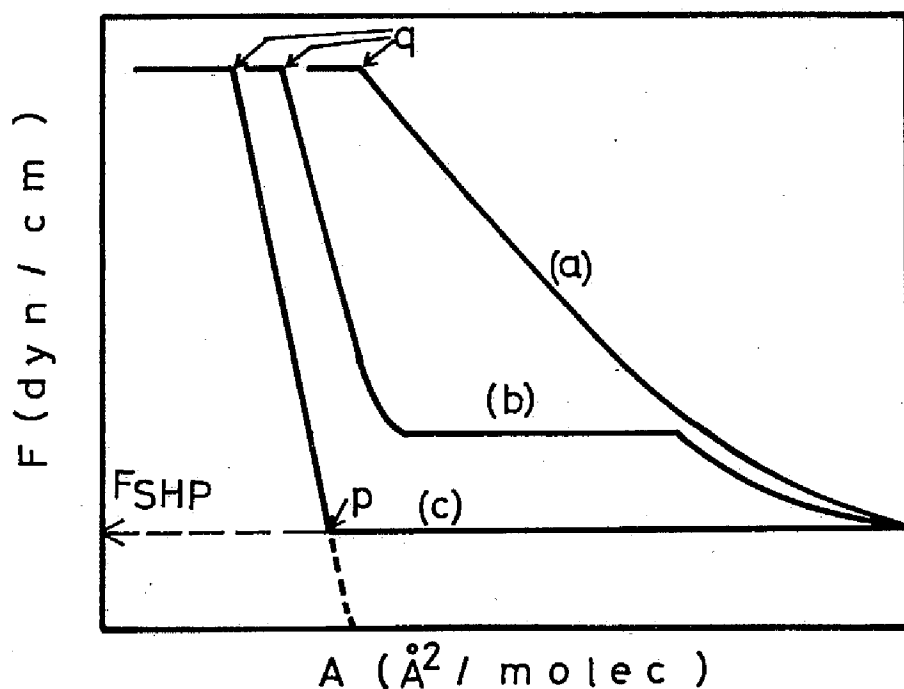


Fig 3.3-6 The General Features of $F-A$ Curves of the Penetrated Monolayers.

Fig 3.1-1, Fig 3.1-4, Fig 3.3-1 の結果より, CH-SHP, CA-SHP, CP-SHP 系のいずれにおいても単分子膜は全て a のタイプであり, 不溶性成分と可溶性成分の膜中の混合性が良い事が結論された。

不溶性単分子膜への SHP の浸入量の計算

SHP を成分 2, 不溶性成分 (CH, CA 又は CP) を成分 3 とする。(成分 1 は水。) Gibbs 吸着式は次の様になる。

$$\begin{aligned} dF &= -d\tau = \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3^m \\ &= \Gamma_2 RT d \ln a_2 + \Gamma_3 d\mu_3^m \end{aligned} \quad 3. 3-2$$

ここで, Γ_2 は不溶性単分子膜への SHP の浸入量, a_2 は溶液中の SHP の活動度, Γ_3 は不溶性成分の単位面積あたりのモル数 (mole/cm^2) であって不溶性成分の分子当り占有面積 A と間には $\Gamma_3 = (1/N_A A)$ なる関係がある。 μ_3^m は単分子膜中の不溶性成分の化学ポテンシャルである。 μ_3^m に対し, 次式を与える。²⁹⁾

$$d\mu_3^m = N_A \omega_3 dF + RT d \ln \xi_3 \quad 3. 3-3$$

ここで, N_A はアボガドロ数, ω_3 は不溶性成分の偏分子面積である。

ω_3 の値は純水上でのこの単分子膜の F-A 曲線の問題となる表面圧の値での分子当り占有面積の値と等しいとおく。 ξ_3 は単分子膜中の不溶性成分 3 のモル分率である。

$$\xi_3 = \frac{n_3}{n_2 + n_3} = \frac{\Gamma_3}{\Gamma_2 + \Gamma_3} \quad 3. 3-4$$

F の測定は定温 (25°C) 定圧下で SHP 濃度 C_2 (又は, 活動度 a) と分子当り占有面積 A を変化させて行なわれるので,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \ln a_2} \right)_A d \ln a_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{a_2} dA \quad 3. 3-5$$

$$d\xi_3 = \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial \ln a_2} \right)_A d \ln a_2 + \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial A} \right)_{a_2} dA \quad 3.3-6$$

となる。式 3.3-2～式 3.3-6 を用いれば、 A が一定の時、

$$\Gamma_2 = \frac{(1-\omega_3/A)(\partial F/\partial \ln a_2)_A}{1-(\partial \ln \xi_2/\partial \ln a_2)_A} \quad 3.3-7$$

となる。式 3.3-7 において、 $(1-\omega_3/A)$ と $(\partial F/\partial \ln a_2)_A$ は実験的に得られるが、 $(\partial \ln \xi_2/\partial \ln a_2)_A$ は直接的に知る事は出来ない。そこで、もし、式 3.3-3 に対する近似式、

$$d\mu_3^m = \omega_3 dF \quad 3.3-8$$

を用いれば、式 3.3-7 にかわり、その近似式、

$$\Gamma_2 = (1-\omega_3/A)(\partial F/\partial \ln a_2)_A \quad 3.3-9$$

を得る。式 3.3-9 に同じ式は B. A. Pethica によっても導入され、CH とドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の系に適用された。⁴²⁾ 本論では、 Γ_2 の計算はあくまでも厳密に式 3.3-7 でおこなうが、先述した理由で計算は式 3.3-9 より始まる。以下に計算の順序を述べる。

1, 式 3.3-9 を $r-C_2$ の測定結果 ($r-a_2$ にかきなおす) に適用して Γ_2 を求める。2, この Γ_2 の近似値を式 3.3-4 に代入して ξ_3 を求める。3, これより、 $(\partial \ln \xi_2/\partial \ln a_2)_A$ が求まる。なお、 $\xi_2 + \xi_3 = 1$ 。4, 式 3.3-7 を用いて Γ_2 のより正しい値が計算される。5, 式 3.3-4 と式 3.3-7 による逐次近似をおこなって Γ_2 の値を収束させる。

Fig 3.3-7 にこの様にして計算される Γ_2 の値を示した。不溶性成分は CH で $A = 220 \text{ Å}^2/\text{molec}$ である。 $\Gamma_2 - C_2$ の関係 1 は式 3.3-9 で計算された近似的な吸着 (浸入) 等温線である。これを第 1 近似とする。2 は式 3.3-7 による第 2 近似である。関係 3 は Γ_2 の収束値を用いて書かれた吸着 (浸入) 等温線である。

SHP 濃度 C_2 が小さい時、これ等の等温線の間は無視しえない差がある。

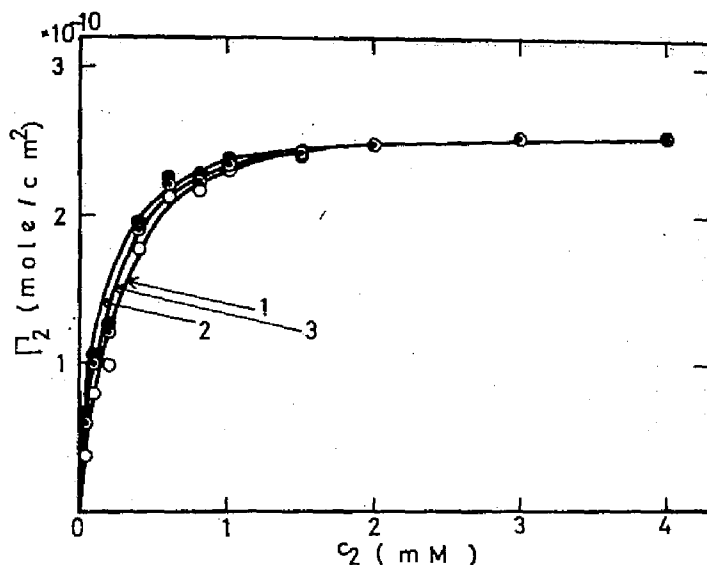


Fig 3.3-7 The Relation of the Penetration Amount, Γ_2 , and the Concentration of SHP, c_2 , for $A = 220 \text{ Å}^2/\text{molec of CH}$.

○ : 1st approximation by Eq. (9)

● : 2nd approximation

◐ : the converged values by Eq. (7)

Fig3.3-8には種々の A の値における吸着（浸入）等温線を示す。これ等は全て Γ_2 の収束値を用いて描かれたものである。この図より以下の事がわかる。 Γ_2 と c_2 の関係は見掛け上、Langmuirの吸着等温線となる。飽和浸入量は A が大きい程（単分子膜中の単位面積当りの不溶性成分、CHのモル数が小さい程）、大きい。又、 c_2 に対する Γ_2 の始めの増加率は A が小さい程、大きい事がわかる。

SHP は電解質であるので、濃度 c_2 ではなく活動度 a_2 を用いた Langmuir 式を浸入に対し使いねばならない。

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_s K a_2}{1 + K a_2} \quad 3.3-10$$

Γ_s は飽和浸入量、 K は浸入の強度を示す定数である。もし、 (a_2 / Γ_2) を a_2 に対しプロットすれば直線が得られ、その傾きと切片より Γ_s と K の値が得られる。Fig3.3-9に $(a_2 / \Gamma_2) \sim a_2$ のプロットを示した。不溶性成分はCHである。

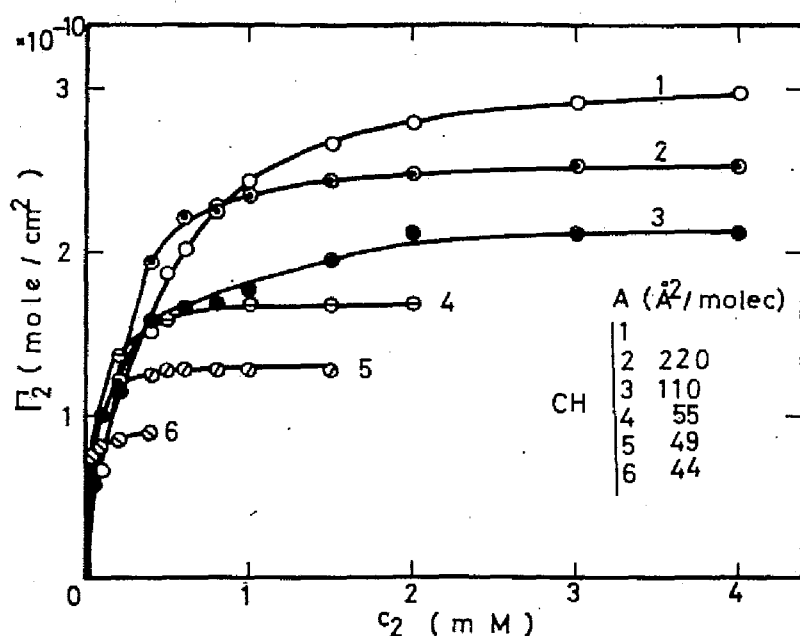


Fig 3.3-8 The relation of the Penetration Amount, Γ_2 , and the Concentration of SHP, c_2 . The insoluble component is CH, and the Values of Γ_2 are converged ones.

それぞれの A の値で得られる Γ_s と K の値は Fig 3.3-10 に示した。CA や CP に対しても同様な取扱いをおこない、 Γ_s と K の値を Fig 3.3-10 に示した。

Γ_s や K の値の不溶性成分の A の値による変化を述べると以下の様になる。溶液表面に不溶性成分 (CH, CP 又は, CA) が無い時, $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10} \text{ mole/cm}^2$, $K = 3.3 \times 10^7$ であった。CH, CA, CP のいずれの単分子膜があっても, その A を減少させていくと, Γ_s は減少していく。一定の A において比較すれば Γ_s の値は CH が最も大きく, CP が最も小さい。一方, K に関しては, A の減少に従い, その値は増大する。特に, $A < 100 \text{ \AA}^2/\text{mole}$ の所で K の値は急激に増大する。一定の A の値で比較すると, CP に対し K の値が最も大きく, CH は最も小さい。 K の値は侵入の強度と関係し, その値が小さければ, 強度も弱い。この値は不溶性単分子膜と可溶性成分の相互作用の強さを示す。 K の大きさが CP, CA, CH の順となるが, これ等の疎水性は CP, CA, CH の順であり, 両方は一致する。こうして不溶性単分子膜と可溶性の SHP の相互作用には疎水性の相互

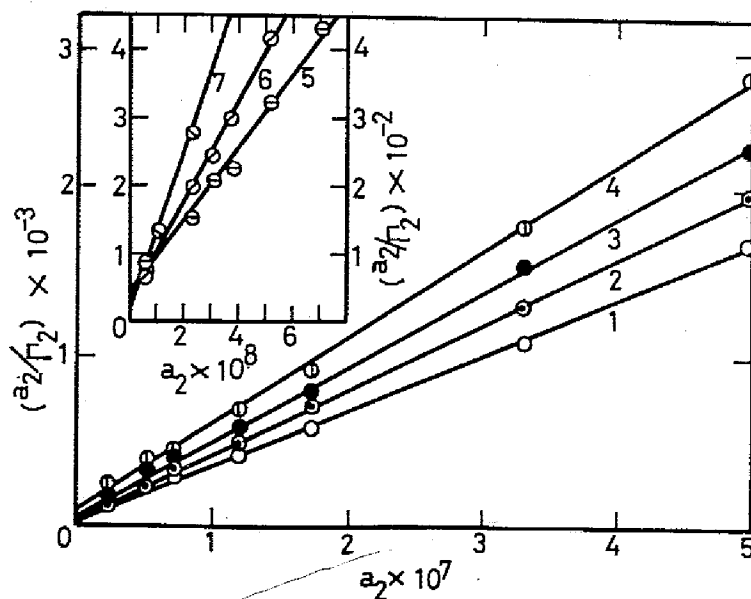


Fig 3.8-9 The Langmuir Plots, (a_2/Γ_2) vs a_2
The insoluble component is CH.

A ($\text{\AA}^2/\text{molec}$) 1. no insoluble component, 2.
220, 3. 110, 4. 74, 5. 54, 6. 49, 7. 44.

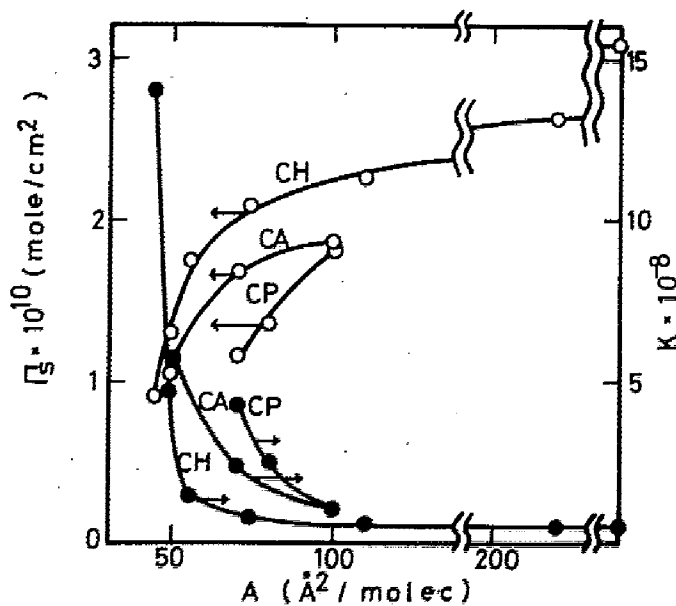


Fig 3.8-10 The saturated Penetration Amount, Γ_s ,
or the Langmuir Coefficient, K vs the Area per
Molecule of the Insoluble Component, A .

作用が重要な因子である事がわかった。CH, CA, CP の Γ_s と K の値の差異は Fig3.3-5 と関係づけると興味がある。すなわち、CH は SHP との相互作用が弱いので r も低下しにくい、 Γ_s が大きいので C_2 が充分に大きくなると r はより低下する。CP はその逆となる。

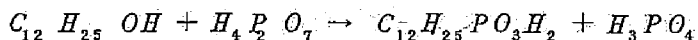
実 験 の 部

試 料

(1) モノアルキルリン酸の合成

本論全体において使用されたモノアルキルリン酸はアルキル基の炭素原子数が12, 14, 16のモノドデシル, モノテトラデシル, モノヘキサデシルリン酸である。これ等の合成法はほとんど同じなのでモノドデシル(モノラウリル)リン酸について詳しく示すと以下の様になる。⁴⁷⁾

モノドデシルリン酸はドデシルアルコールとピロリン酸をベンゼン中で反応させて合成した。



ラウリルアルコール(水酸化295~305, ケン化価0.5, 酸化0.1, ヨウ素価0.3)を0.5モルとピロリン酸0.6モルを共栓マイヤーフラスコ中で300 mlのベンゼンに溶かし4日間放置する。反応液は褐色を呈してくる。反応完了後, ベンゼンを留去し残渣をエーテルに溶かす。エーテル溶液を水洗して未反応のピロリン酸と反応生成物であるリン酸を除く。次にエーテル溶液を水酸化ナトリウム水溶液に加えていき, 水層のpH=12.5に調整する。エーテル層には未反応のラウリルアルコールが残るが, これは水層と分離する。水層に濃塩酸を加えてpH=0.5に調整する。ここで遊離のモノドデシルリン酸が析出してくる。これをエーテル抽出して水洗する。エーテル留去後, 石油エーテル又はヘキサンで再結晶する。融点は58°Cで文献値と一致した。元素分析の結果は次のとおりである。

Anal. Calcd. $C_{12}H_{25}O_4P$: C, 54.14; H, 10.15; P, 11.70.

Found: C, 54.22; H, 10.13; P, 11.59.

モノテトラデシルリン酸, モノヘキサデシルリン酸についても分析結果は良好で次の様になった。

Anal. Calcd. $C_{14}H_{30}O_4P$: C, 57.14; H, 10.54; P, 10.54.

Found: C, 57.24; H, 10.50; P, 10.44.

Anal. Calcd. $C_{16}H_{34}O_4P$: C, 59.62; H, 10.87; P, 9.63.

Found: C, 59.73; H, 10.82; P, 9.50.

融点はモノテトラデシルリン酸は 68°C 、モノヘキサデシルリン酸は 78°C であり、文献値と一致する。⁴⁷⁾

モノアルキルリン酸の 2 ナトリウム塩水溶液は当量の NaOH 水溶液にモノアルキルリン酸を溶かして調整した。水溶液には NaOH が少量 (10 mM) 過剰に存在する様にした。これにより溶液中でモノアルキルリン酸 2 ナトリウムが水素イオンと交換されるのを防いだ。第 1 部第 2 章には過剰アルカリが 1 mM (NaOH) の測定値も示したが、測定結果は再現性があった。

(2) コレステロールおよびそのエステル

第 3 部で使用したコレステロールはシグマ社製を、コレステロールアセテートはアルドリッチ社製のものをそのまま使用した。コレステロールプロピオネートは半井化学薬品株式会社製の特級をアセトンで再結晶して用いた。

測 定

(1) 水溶液中におけるモノラウリルリン酸 2 ナトリウムの加水分解速度の測定
第 1 部第 1 章で研究した SDP の溶液中の加水分解率は以下の様にして測定した。

メスフラスコに所定の濃度のモノラウリルリン酸 2 ナトリウム、および水酸化ナトリウムを含む溶液を入れ、一定温度に保ち分解反応をおこなわせる。一定時間毎に 1 ml ずつ採り、 $3\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 1 ml を加え 30 倍に希釈し、 10 ml のエーテルで未分解のモノラウリルリン酸と反応生成物であるラウリルアルコールを抽出して除く。そうして水層に残った無機リン酸を比色定量する。

無機リン酸の定量には Fiske - Subbarow 法を用いた。⁴⁸⁾⁴⁹⁾ 上述のエーテル抽出した反応液 1 ml に 0.5% のモリブデン酸アンモン水溶液を 2 ml 、還元剤 0.4 ml $3\text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 1 ml を加え全量を 10 ml とし、8 分後に $660\text{ m}\mu$ で比色定量した。 $830\text{ m}\mu$ より大きな吸収があるが吸光度の経時変化が大きいのでは使用しなかった。

分光々度計は島津光電分光々度計 QR-50 を、セルは 1 cm の石英セルを使用した。なお、ここでは還元剤として、1, 2, 4-amino naphthol Sulfonic acid 0.25 g , NaHSO_3 7.5 g , Na_2SO_3 0.5 g を水に溶かして 100 ml としたものを使用した。

(2) モノアルキルリン酸 2 ナトリウム水溶液の表面張力の測定

第 1 部第 2 章, 第 2 部全体における SDP, STP, SHP および SDP と SHP の混合物の水溶液の表面張力の測定法を以下に示す。

測定は毛管上昇によった。25° C に調整した恒温槽中で直径約 8 cm の円筒状ガラス容器に溶液を入れ, 毛管をその中に立てその溶液の柱の高さを外部より読み取り顕微鏡で測定する。

表面張力 r は純水と溶液において毛管中の液柱のメニスカスの高さを h_0 , h とすれば Sugden の理論から計算される。

$$r = r_0 \times \left(\frac{h \rho}{h_0 \rho_0} \right) \times \left(\frac{b}{b_0} \right)$$

r_0 は純水の表面張力で, 25° C にて 71.96 dyn/cm となる。 (b/b_0) は溶液柱のメニスカス低部の主曲率半径と純水柱のその比である。この値は Sugden の Table より得られる。⁵⁰⁾ 本論の実験においては, この値は 1 よりせいぜい 0.0013 大きくなる程度である。 (ρ/ρ_0) は溶液と純水の密度の比である。この値も 1 よりせいぜい 0.01 大きくなる。

毛管は一昼夜, 重クロム酸-硫酸混液につける。これで溶液や水が充分に良く毛管壁をぬらす様になる。有機物などがガラス毛管壁に附着しているとぬれにくい。溶液は 1 度毛管中を上昇させ, 次に自由に落下させ, この後, h を読みとる。 h の平衡値はせいぜい 15 分間以内で得られた。

(3) 単分子膜の表面圧の測定

第 3 部で研究した不溶性単分子膜の表面圧-面積曲線 ($F-A$ 曲線) は以下の様にして測定した。

パラフィンで塗布されたメタクリル樹脂の水槽 (60 × 20 × 1 cm) に蒸留水, 又は水溶液を満たし, その表面をパラフィンを塗布したガラス製の仕切板 (barrier) で 2 回はく。この後, 同じ様な仕切板にて表面を仕切る。仕切板で囲まれた表面へ吊板 (プレート) をトーションバランスより下げる。次に, この表面へ不溶性成分を展開溶媒に溶かしたものを Agla 社製のマイクロメーターシリンジにて適下する。展開溶媒としては CH, CA, CP 又は, それ等の混合物はベンゼンを, HPA および, これと CH の混合物はベンゼン:メタノール=4:1の混

合溶媒を用いた。

不溶性成分の分子当り占有面積 A は次の式で計算される。

$$A = (S/nN_A)$$

ここで、 S は 2 枚の仕切板によって囲まれた表面積である。 n は表面へ滴下された不溶性成分のモル数である。 N_A はアボガドロ数。これから A を減少させるには、 S を減少させるか (SAD 法)、 n を増大させるか (ICA 法) のいずれかでおこなう事が出来る。前者はガラス仕切板 (barrier) で単分子膜を圧縮して S を減少させる方法である。後者は一定の面積の表面へ不溶性成分の展開溶媒で溶かしたものを滴下させ n を増大させる方法である。SAD 法は一般によく用いられる方法ではあるが、これでは CP の含まれる単分子膜は過圧縮される。ICA 法により CP の含まれる単分子膜の崩壊圧の平衡値を得る事が出来た。なお、 A の単位としては $\text{\AA}^2/\text{molec.}$ をとる。

表面圧 F (dyn/cm) は Wilhelmy の吊板法によって測定した。石英製のすりの入った吊板を トーションバランスより吊るし、単分子膜の分子当り占有面積 A を減少させ、これに伴う トーションバランスの読みの変化、 $(W_0 - W) \text{ mg}$ より F を計算する。

$$F = \tau_0 - \tau = \frac{(W_0 - W)}{l} g$$

W_0 , W は純水および、単分子膜が展開されている時の トーションバランスの読みである。 l はプレート (吊板) の縁の長さである。 g は重力の加速度。

プレートは発煙濃硝酸に一昼夜ひたし、これを蒸留水で充分に洗って用いる。用いた トーションバランスは島津 $T-NR$ 型を改造して鏡を取付け、これとランブスケールでプレートの動きを拡大して見られる様にしたものである。⁵¹⁾⁵²⁾

コレステロールの単分子膜の $F-A$ 曲線は文献値⁵³⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾ とよく一致した。又、この単分子膜の崩壊圧も文献値⁵¹⁾ とよく一致した。これ等の事からコレステロールが単分子膜中で空気酸化⁵⁶⁾ されている可能性はないと考えた。実際、多数の研究がこの問題に対する配慮なしになされている。⁵³⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾ 本論の測定結果も再現性は良好であった。

さて、水槽、仕切板、吊板の配置を Fig4-1 に示した。

平衡拡張圧 F_s は単分子膜の崩壊圧と同様に膜と 3 次元の相（固体、液体）の間の熱力学的平衡を論じるために重要なものである。

水面、又は、溶液面に問題になっている不溶性成分、又は、それ等の混合物の粉をまく。粉より水面に単分子膜が拡がり、表面圧が増大し、終に膜と固相（CH, CP, CA, HPA いずれも 3 次元相は 25°C で固体である）の間に平衡が成立する様になる。これより表面圧は一定となるが、この表面圧が平衡拡張圧、 F_s である。CH, CA, CP の混合物はエーテルに溶かし、次にエーテルを蒸発させ、残った固体混合物をスパーテルで十分に細かくくだいてまいた。HPA と CH の混合物はベンゼン：メタノール = 4 : 1 の混合溶媒に溶かし、これを蒸発させて後に使用した。

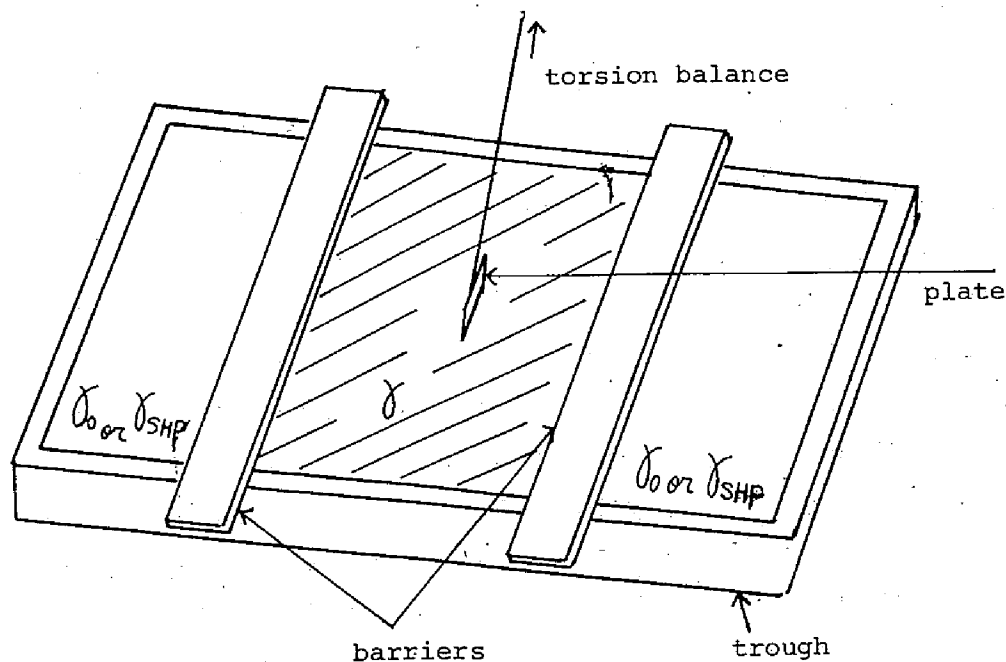


Fig 4-1 Apparatus for Measuring Surface Pressure, F

第 3 部第 2 章にて尿素水溶液を使用した。これは尿素 1 モルにつき 5 g の活性炭を用いて処理した。

本論における表面張力や表面圧の測定はすべて 25°C でおこなった。

結 果 と ま と め

本論の第1部においてはアルキル基の炭素原子数が12のモノドデシルリン酸2ナトリウム(SDP)を合成し、その水溶液の安定性の検討をした。この結果、リン酸基とラウリルアルコールの間のエステル結合の加水分解速度はアルカリ添加が少ない時は非常におそく、溶液は安定である事がわかった。次にSDP水溶液の表面張力をSDPの濃度 c や添加電解質濃度 c' を変化させて測定した。 c が一定の時、 c' の増加にともない表面張力は低下する。又、臨界ミセル濃度も低下する。この低下の仕方が普通の1価1価型界面活性剤に比較して大きいのは、SDPが1価2価型のアニオン活性剤である為とした。

第2部においてはモノドデシルリン酸2ナトリウムSDPの水溶液中の活動度 α と吸着量の間にはLangmuir吸着式が成立するが、濃度 c との間には必ずしも成立しない事がわかった。特に c' の小さい場合、 c と吸着量の間にはS字型吸着等温線が得られる事がわかった。一方、ミセル形成は添加塩濃度 c' に関係なく α が一定値に達した時に生ずる事がわかった。この様に表面への吸着やミセル形成を α を用いて統一的に説明した。さらに、モノテトラデシルリン酸2ナトリウム、STP、モノヘキサデシルリン酸2ナトリウム、SHP、についても同様な研究をおこなった。又、SDPとSHPの混合水溶液からのその表面への混合吸着や混合ミセル形成に関して検討した結果、吸着相やミセル相では2つの成分は理想混合している事がわかった。

第3部では先ずSHP水溶液の表面においてコレステロールCH、そのアセテートCA、および、そのプロピオネートCPのうち2成分づつを選び、それ等の混合膜の研究をした。これ等の物質の一成分のみからなる単分子膜は単一の崩壊を示すが、混合膜は2段階の崩壊をする事がわかった。高表面圧側の崩壊点の表面圧は単分子膜の組成によらず一定であるが、低圧側の崩壊圧は組成により変化した。成分同志が良く混ざっている単分子膜と互に混ざり合わない固相との熱力学的平衡の理論を導き実験結果をよく説明する事ができた。

次に、HCl水溶液表面においてモノヘキサデシルリン酸HPAとコレステロールCHの混合単分子膜の研究をした。崩壊圧と平衡拡張圧の組成に対する依存性より、膜中ではHPAとCHは互に混合しあわず、めいめいがいわゆる

“patch”を形成している事がわかった。4 Mの尿素が添加された溶液上の膜中ではHPAとCHがよく混ざる事がわかった。モノアルキルリン酸は単分子膜中でそのリン酸基間に水素結合が形成され分子が会合し、このために他の成分と混ざらないと考えられる。尿素はこの水素結合を切断し、この為に混合性を変化させると考えられる。この結果は生体膜中の酸性リン脂質の挙動を考える上に重要である。

最後にSHP水溶液表面におけるCHやCA、さらにCP単分子膜の $F-A$ 曲線の測定結果に基づき、溶液中からのSHPの単分子膜への浸入を検討した。これは生体膜と可溶性成分の相互作用に関する基礎的研究として興味がある。単分子膜中の不溶性成分(CH, CA, 又は, CP)の単位面積あたりのモル数が一定の時、SHPの浸入の仕方は膜の種類により差異はあるが、いずれの場合にも、その活動度 α と浸入量の間にLangmuir式が成立する事がわかった。その飽和浸入量(飽和吸着量)は表面の不溶性成分の単位面積あたりのモル数が大きい程(分子当り占有面積が小さい程)小さくなり、相互作用の強度を表わす定数の方は逆に大きくなる事がわかった。

この様に本論においては、まず、モノアルキルリン酸2ナトリウム水溶液の界面化学的研究をおこない、これからイオン性界面活性剤に対しては、その濃度ではなく活動度を用いて吸着やミセル形成を検討すべき事、さらに混合活性剤溶液に対し吸着相やミセル相での理想混合の妥当性を明らかにした。次にこの水溶液上でのコレステロールやそのエステルの混合膜、又は、酸性リン脂質のモデル物質であるモノアルキルリン酸の混合膜の研究より単分子膜の共崩壊点の存在を明らかにし、これに対しては熱力学的平衡の理論を適用して説明した。特にモノアルキルリン酸の混合膜中での成分の混合性はこの物質のリン酸基の状態が強く関係すると結論した。又、可溶性成分であるモノアルキルリン酸2ナトリウムはその水溶液上の単分子膜へ浸入して混合し、膜を著しく膨張させる事を明らかにした。

謝 辞

終りに臨み、本研究に際し終始御懇切なる御指導を賜りました恩師京都大学教授中垣正幸先生に深謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) S. J. Singer, G. L. Nicolson, *Science*, 175, 720 (1972)
- 2) J. F. Danielli, H. A. Davson, *J. Cellar Comp. Physiol.*, 5, 495 (1965)
- 3) A. A. Benson, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 43, 265 (1966)
- 4) T. W. Tillack, R. E. Scott, V. I. Marchesi, *J. Exp. Med.*, 135, 1209 (1972)
- 5) L. L. M. Van Deenen et al., *Biochem. Biophys. Acta*, 356, 17 (1974)
- 6) 中垣正幸, 岸本博, 平野耕一郎, *薬誌* 90, 1118 (1970)
- 7) T. Tahara, I. Satake, R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 42, 1201 (1969)
- 8) 中垣正幸 “表面状態とコロイド状態 (現代物理化学講座第6巻)” 東京化学同人 1968, P. 105.
- 9) E. Guntelberg, *Z. Phys. Chem.*, 123, 199 (1926)
- 10) K. W. Herraman, *J. Phys. Chem.*, 66, 295 (1962)
- 11) P. Mukerjee, *Advan. Colloid Interface Sci.*, 1, 241 (1967)
- 12) C. H. Giles, T. H. MacEvan, in “Proceeding of the 2nd International Congress of Surface Activity” vol. 3, p. 457, Butterworth, London, 1957
- 13) M. Nakagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 24, 269 (1951); *J. Phys. Chem.*, 61, 1266 (1957).
- 14) 中垣正幸, 古賀直文, 寺田弘, *薬誌*, 83, 586 (1963); 84, 516 (1964)
- 15) 中垣正幸, 古賀直文, 寺田弘, *薬誌*, 86, 447 (1960); 86, 1196 (1966); 87, 817 (1967)
- 16) M. Nakagaki, Y. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 45, 1011 (1972)
- 17) S. Lenin, A. Smith, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 409 (1969)
- 18) a, E. Matijevic, B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1382 (1950), b, W. Kling, H. Lange, in “Proceeding of the 2nd

- International Congress of Surface Actiuity"
vol. 1, p. 295, Butter worth, London, 1957
c, C.P.Roe, P.D.Brass, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4703 (1954)
- 19) J. T. Davis, Pro. Roy. Soc., A 245, 417 (1958)
 - 20) a, T. Vickerstaff, "The Physical Chemistory of Dyeing"
2nd, ed., p. 191~256,
Oliver and Boyd, London (1954)
b, M. Nakagaki, Bull. Chem. Soc. Jpn, 29, 201 (1956)
 - 21) M. E. Hobbs, J. Phys. Chem., 55, 675 (1951)
 - 22) J. Traube, Ann., 265, 27 (1891)
 - 23) K. Shinoda, J. Chem. Phys., 66, 295 (1962)
 - 24) J. L. Lippert, W. L. Peticolas, Proc. Nat.
Acad. Sci. USA., 68-7, 1572 (1971)
 - 25) 中垣正幸, 舟崎紀昭, 藤田京子, 日化, 92, 243 (1972)
 - 26) M. Nakagaki, N. Funasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn.,
47, 2094 (1974)
 - 27) M Nakagaki, N Funasaki, ibid, 47, 2482 (1974)
 - 28) J. G. Kirkwood, I. Oppenheim, "Chemical Thermodynamics"
Mcgraw-Hill, New York (1962) Chapter 6.
 - 29) R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, D.H. Everett, "Surface
Tension and Adsorption" Longmans, London (1966) p. 71
p. 165.
 - 30) N.L. Gershfeld, C. Y. Park, J. Colloid Interface Sci., 23,
215 (1967)
 - 31) H. C. Parreira, J. Colloid Sci., 20, 742 (1965)
 - 32) S. Ohnish, T. Ito, Biochem. Biophys. Res. Commun., 51, 132
(1973)
 - 33) T. Ito, S. Ohnish, Biochem. Biophys. Acta., 352, 29 (1974)
 - 34) D Papahadjopoulos, G Poste, W. G Vail, Binchem. Biophys,
Acta., 352, 10 (1974)
 - 35) D R Robinson, W J Jencks, J. Am. Chem Soc., 87, 2462 (1965)

- 36) R.H.Hippel, K. Wong, J. Biol. Chem., 240, 3909 (1965)
- 37) G. G. Hammes, S. E. Chullery, Biochemistry, 9, 2555 (1970)
- 38) P. J. Quin, R.M.C. Dawson, Biochem. J., 113, 791 (1969),
ibid., 115, 65 (1969), ibid., 116, 671 (1970)
- 39) P. D. Morse, D. Deamer, Biochem. Biophys. Acta., 298, 769 (1973)
- 40) R. M. Demal, et al., Biochem. Biophys. Acta., 311, 507 (1973)
- 41) E. G. Goddard, J. H. Shulman, J. Colloid Sci., 8, 309 (1953)
ibid 8, 329 (1953)
- 42) B. A. Pethica, Trans. Faraday Soc., 51, 1402 (1955), ibid.,
51, 1080 (1955)
- 43) M. Matubara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1245 (1964)
- 44) D. Papahadjopoulos, Biochem. Biophys. Acta., 265, 169 (1972)
- 45) F. M. Fowks, J. Phys. Chem., 65, 356 (1961)
- 46) M. A. McGregor, G. T. Barnets, J. Colloid Interface Sci.,
54, 439 (1976)
- 47) K. Nelson, Inorg. Chem., 2, 775 (1963)
- 48) G. R. Bartlett, J. Biol. Chem., 234, 466 (1959)
- 49) C. F. Fiske, Y. Subbarow, J. Biol. Chem., 66, 375 (1925)
- 50) S. J. Sugden, J. Chem. Soc., 119, 38 (1921)
- 51) 舟橋紀昭, 學位論文, 1972
- 52) 立花太郎 “日本化学会編, 実験化学講座 第7卷 界面化学”
1955, p. 249
- 53) D. O. Shan, J. H. Shulman, J. Lipid. Res., 8, 215 (1967)
- 54) N. L. Gershfeld, R. E. pagano, J. phy. Chem., 76, 1244 (1972)
- 55) D. Papahadjopoulos, M. Cower. H. Kimelberg, Biochem. Biophys.
Acta., 330, 7 (1973)
- 56) A. M. Kamel, N. D. Weiner, A. F. Felmeister, J. Colloid Interface
Sci., 35, 163 (1971)